

THÈSE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD DE LYON

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

Par

Manutcher KALAFI CHOTORBANI

CONTRIBUTION AU CALCUL DES ENERGIES DE LIAISON DES ATOMES METALLIQUES ADSORBES

Soutenue le 25 Janvier 1972 devant la commission d'examen

MM. R. BERNARD Président

M. DRECHSLER

G. FONTAINE Examineurs

C. GUITTARD

THÈSE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD DE LYON

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

Par

Manutcher KALAFI CHOTORBANI

CONTRIBUTION AU CALCUL DES ENERGIES DE LIAISON DES ATOMES METALLIQUES ADSORBES

Soutenue le 25 Janvier 1972 devant la commission d'examen

MM. R. BERNARD Président

M. DRECHSLER

G. FONTAINE Examineurs

C. GUITTARD

32347



UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN.

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche

M. le Professeur D. GERMAIN

U.E.R. médicale Alexis-Carrel

M. le Professeur C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-Nord

M. le Professeur A. BERTOYE

U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest

M. le Professeur L. TOLOT

U.E.R. des Sciences pharmaceutiques

M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé

U.E.R. des Techniques de Réadaptation

M. le Professeur P. MOUNIER-KUHN

U.E.R. de Biologie humaine

M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences agrégé

U.E.R. d'Education Physique et Sportive

M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.

U.E.R. des Sciences Odontologiques

M. R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques

M. le Doyen J. BRACONNIER

U.E.R. de Physique

M. le Professeur M. DUFAY

U.E.R. de Chimie et Biochimie

M. le Professeur D. GAUTHERON

U.E.R. des Sciences de la Nature

M. le Professeur L. DAVID

U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie

M. le Professeur R. FONTANGES

U.E.R. de Physique nucléaire

M. le Professeur A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique

M. N.

Observatoire

M. le Professeur J. H. BIGAY

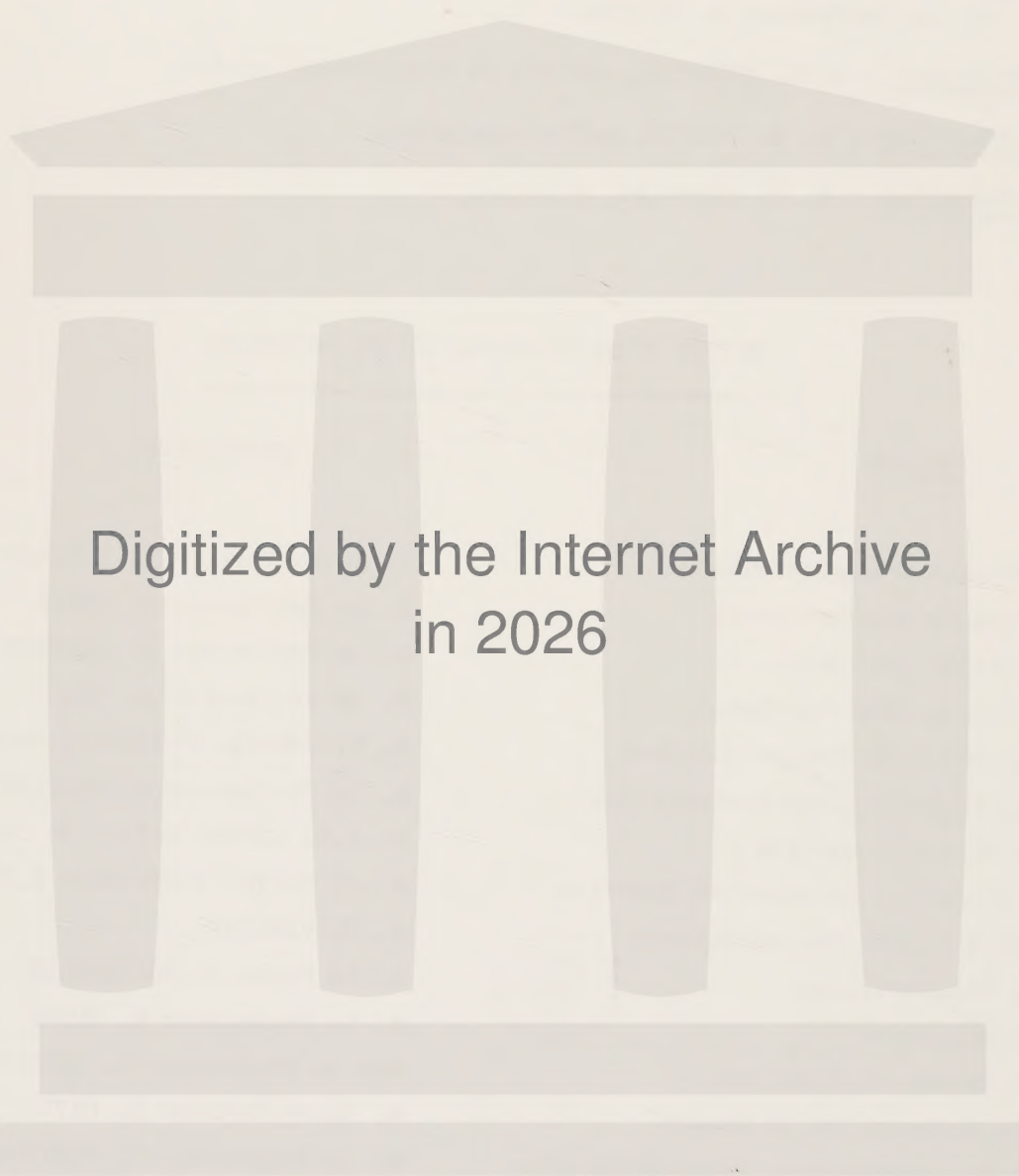
Institut Universitaire de Technologie 1

M. le Professeur B. POUYET

Institut Universitaire de Technologie 2

M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552613_0010

A MES PARENTS

Ce travail a été effectué dans le cadre du Laboratoire de Microscopie Electronique Appliquée à la Physico-chimie des Surfaces, à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Je tiens à exprimer mes sentiments de vive gratitude à Monsieur le Professeur R. BERNARD, Directeur du Département de Physique de l'I.N.S.A. qui a bien voulu m'accueillir dans son service et m'a fait, aujourd'hui, l'honneur de présider ce Jury.

Que Monsieur C. GUITTARD qui a dirigé cette recherche et dont l'aide permanente m'a permis la réalisation de ce travail, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur M. DRECHSLER, Directeur de Recherche au C.N.R.S. et Professeur à la Faculté des Sciences de Marseille, pour ses conseils et critiques précieux et l'honneur qu'il m'a fait en participant à ce Jury.

Je remercie également Monsieur G. FONTAINE, Maître de Conférence à l'Université Claude Bernard de Lyon pour l'intérêt qu'il a apporté à ce travail en acceptant de participer au Jury.

Je remercie très sincèrement Mademoiselle F. TUSSIAU pour sa collaboration efficace qui a permis la préparation et la rédaction de ce mémoire.

S O M M A I R E

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	1

CHAPITRE I

Rappel général

I-1	Généralités sur la surface d'un solide cristallin	2
I-1-1	La surface métallique	3
I-2	Généralités sur le modèle d'interaction atome-surface	7
I-2-1	Interaction d'un atome hydrogénoïde avec la surface métallique	11
I-2-2	Etude de l'adsorption des atomes métalliques plus complexes	15

CHAPITRE II

La méthode de calcul

II-1	Calcul de l'énergie de liaison pour l'adsorption métallique (Introduction)	18
II-2	Adsorption métallique - Choix du potentiel	20
II-3	Adsorption métallique - Choix du modèle pour le calcul de l'énergie de liaison	24
II-3-1	Détermination des sites d'adsorption	24
II-3-2	Détermination des paramètres de MORSE	28
II-4	La méthode de calcul	30
II-4-1	Détermination de la valeur de n'	32

CHAPITRE III

Analyse des résultats

III-1	Généralités sur les métaux de transition	35
III-2	Interaction d'un atome de transition avec une surface métallique	39
III-2-1	Variation de l'énergie de liaison en fonction de l'orientation cristalline de la surface	48
III-2-2	Méthodes expérimentales pour la détermination de l'énergie de liaison	50
III-2-3	Comparaison avec les résultats expérimentaux	52
III-3	Adsorption des métaux alcalino-terreux	
III-3-1	Nature de la liaison dans l'adsorption des métaux alcalino-terreux sur les surfaces métalliques	56
III-4	Adsorption des métaux alcalins	62
III-4-1	Signification des résultats obtenus par l'utilisation du potentiel de MORSE dans l'adsorption des métaux alcalins	64
III-4-2	Détermination des valeurs de q et E_i	66
III-4-3	Variation de l'énergie de liaison en fonction de l'indice cristallographique de la surface	74
III-4-4	Détermination de la densité et de la structure superficielle pour l'adsorption des métaux alcalins	79

<u>CONCLUSION</u>	83
-------------------	----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	86
----------------------	----

INTRODUCTION

L'énergie de liaison entre l'atome et la surface constitue un des paramètres les plus importants dans les phénomènes d'adsorption ; c'est en même temps une grandeur très difficile à déterminer avec précision par la théorie ou l'expérience.

Ce travail consiste en une étude générale sur la détermination de l'énergie de liaison pour les différents adsorbats métalliques en fonction de leur structure électronique et de l'arrangement atomique de la surface.

C'est ainsi que l'adsorption des métaux de transition, métaux alcalino-terreux et métaux alcalins sur les faces monocristallines des différents métaux a été étudiée.

Ces études sont menées dans trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous rappelons les principales méthodes utilisées jusqu'à maintenant pour l'étude de l'interaction atome-surface et le calcul de l'énergie de liaison.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons la méthode de calcul adoptée et utilisée dans cette étude pour l'obtention de l'énergie de liaison.

Le troisième chapitre est consacré à l'analyse et à l'interprétation des résultats obtenus et leur comparaison avec les résultats expérimentaux connus à ce jour.

+++++

CHAPITRE I

I-1 GENERALITES SUR LA SURFACE D'UN SOLIDE CRISTALLIN

D'une façon générale, la surface d'un solide peut être définie comme un arrêt brusque du réseau triperiodique du cristal. Pour qu'une telle définition soit utilisable, il faut qu'on puisse répondre aux questions suivantes :

- Quel est l'effet de cette discontinuité de potentiel périodique sur la distribution électronique des atomes de la surface ?
- La présence de liaisons non saturées au niveau des atomes superficiels provoque t'elle un réarrangement entre ces atomes ?

Des réponses quantitatives à ces questions sont extrêmement difficiles. Néanmoins la situation n'est pas entièrement bloquée, si on accepte de faire quelques approximations sur ce modèle, pour expliquer les principaux phénomènes superficiels. Ces approximations dépendrons dans une large mesure de la nature du cristal considéré.

Du point de vue des relations entre liaison et structure, les cristaux covalents comme Ge, Si, etc sont les plus simples à étudier. Dans ces systèmes la configuration sp^3 tétraedrique se retrouve dans la structure cristalline. En effet ces matériaux cristallisent dans un système cubique simple (structure du diamant) dans lequel chaque atome est lié d'une façon tétraedrique à ses quatre voisins les plus proches.

Dans une étude faite par HARRY (1) sur les propriétés superficielles de ces cristaux, il a été supposé qu'aucun réarrangement superficiel ne se produit du fait même de l'existence de la surface.

En plus il a été supposé que ces liaisons libres ont gardé leur nature directionnelle et n'ont aucune tendance à se recombinaison entre elles sur la surface. A partir d'une telle hypothèse on peut prévoir des positions privilégiées sur la surface pour l'interaction avec les atomes étrangers. Il faut cependant noter que l'approximation ci-dessus n'est pas toujours entièrement acceptable. En effet des expériences récentes montrent un réarrangement possible des atomes superficiels sur la surface de ces cristaux (2-3). En dépit de cette incertitude, en faisant référence au nombre des liaisons libres sur les différentes faces de ces cristaux Harry a réussi d'une manière très satisfaisante à prévoir quelques propriétés physiques importantes de ces surfaces en fonction de leur orientation. Nous considérons donc que ce modèle simple peut permettre d'atteindre certains résultats expérimentaux.

I-1-1 La Surface métallique

Le premier problème qui se pose est de savoir si les considérations précédentes sont également applicables aux cristaux métalliques.

En fait du point de vue structural on peut distinguer deux différences fondamentales entre les cristaux métalliques et les cristaux covalents.

Le nombre des atomes les plus proches dans les cristaux métalliques est plus élevé que dans les cristaux covalents (par exemple est de huit dans les cristaux à structure cubique centrée et de douze dans les cubiques à face centrée tandis que dans le cristal de Ge il est égal à quatre).

La deuxième différence, qui peut être une conséquence indirecte de la première, est le fait que les liaisons interatomiques dans les métaux ne sont pas aussi nettement directionnelles que dans les cristaux covalents.

Bien que la liaison métallique permette une liberté de mouvement importante pour les électrons participant à cette liaison, nous pensons qu'elle garde, dans une certaine mesure un aspect directionnel . En exposant notre modèle de calcul, nous étudierons en détail ce problème.

Ces considérations montrent que l'éventualité d'un réarrangement structural de la surface des cristaux métalliques est encore moins probable que pour les cristaux covalents. En revanche le problème de la redistribution électronique sur les surfaces métalliques devient plus compliqué et en même temps plus important. Puisque les électrons de valence des atomes métalliques sont libres dans leur mouvement, la surface d'un métal peut être considérée comme une zone de concentration de charge électronique. C'est la raison pour laquelle la surface d'un métal est souvent assimilée à un plan conducteur formant une sorte de miroir électrique pour une charge extérieure.

Cette conception, comme nous la verrons, est un modèle utilisable pour certains types d'interaction atome-surface.

La densité de charge superficielle dans les métaux varie largement en fonction de l'orientation de la surface considérée.

Cette charge superficielle joue un rôle important dans la détermination des propriétés physiques de la surface et dans son interaction avec le milieu extérieur.

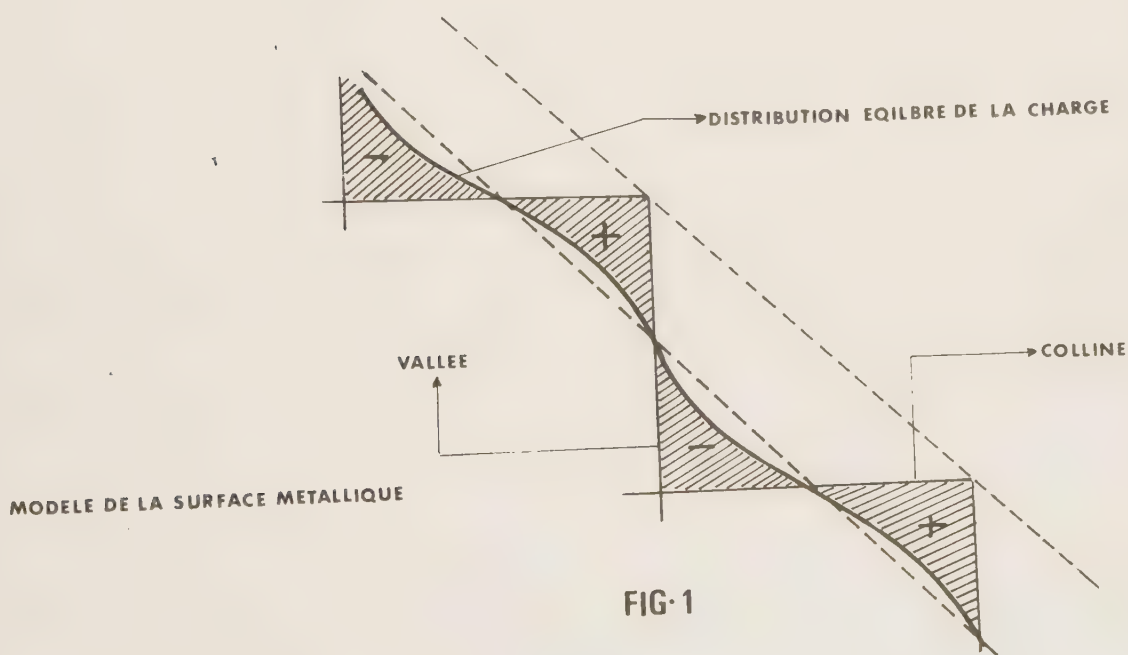
La détermination quantitative théorique de la redistribution de charge superficielle des métaux est extrêmement compliquée. Dans la littérature, à part l'étude de Smoluchowski (4) on ne trouve aucun travail complet dans ce domaine. Ce dernier a essayé de calculer la densité de charge sur les différentes faces cristallines des métaux. Il a supposé que la surface d'un métal est constituée par des zones que nous pouvons dénommer "collines et vallées".

Les charges électroniques de la surface sont concentrées dans les régions des "vallées" ; l'excès de charge dans cette zone par rapport à celle de la "colline" entraîne la formation d'une couche dipolaire superficielle.

La distribution et l'amplitude de ces zones sur la surface dépendent de son indice cristallographique.

Cet effet, pour les faces d'indice élevé, est beaucoup plus important que pour les faces d'indice bas (les faces compactes).

La figure 1 montre la représentation schématique des collines et vallées sur la surface d'un métal (4).



Ce phénomène de redistribution de charge superficielle a des répercussions importantes sur l'interaction des atomes superficiels avec le milieu extérieur.

En effet les régions "collines" sont en fait les atomes les plus extérieurs de la surface.

Ce sont ces atomes qui participent à une interaction éventuelle avec un atome étranger. Puisque la densité électronique autour de ces atomes est diminuée par rapport au cas normal, logiquement leur pouvoir d'interaction doit être aussi diminué.

D'une façon quantitative la détermination exacte du rôle de la redistribution sur l'interaction atome-surface est très difficile, et c'est seulement au niveau d'une interprétation qualitative des résultats théoriques et expérimentaux qu'on peut utiliser ce modèle.

I-2 GENERALITE SUR LE MODELE D'INTERACTION ATOME-SURFACE

Dans toute l'interprétation des phénomènes physico-chimiques il doit y avoir une relation entre la distribution et la densité de charge superficielle citée dans le paragraphe précédent et la structure atomique de la surface.(5)

Cette relation devient encore plus compliquée lorsque l'on veut rendre compte des phénomènes d'adsorption sur la surface. Ceci est principalement dû à la difficulté qu'on rencontre dans l'étude de phénomène à n corps. En fait aucune solution définitive pour la détermination d'une fonction d'onde pour les électrons de la surface n'a été encore trouvée.

Pourtant quelques tentatives théoriques ont été faites pour l'étude de l'interaction atome-surface en utilisant les formalismes de mécanique ondulatoire. A cause de plusieurs approximations les résultats quantitatifs de ces calculs ne peuvent pas être sûrs. Par contre du point de vue qualitatif on peut se servir de ces calculs comme la base pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Nous ferons dans la suite un rappel général sur les études théoriques faites ces dernières années sur l'interaction atome-surface.

Il faut distinguer dans ce domaine deux approches fondamentales : l'une utilise les concepts de chimie quantique et l'autre utilise des concepts de physique du solide.

1- La méthode de la chimie quantique

Dans cette méthode on se place du point de vue de la liaison chimique entre atome et surface. Selon les principes fondamentaux de chimie quantique, une liaison chimique entre deux atomes se définit par la combinaison de leur orbitale de valence.

Si on considère le solide comme une molécule géante, les niveaux de valence de cette molécule forment une bande quasi-continue, ce qui complique évidemment l'assignation d'une fonction d'onde pour ces niveaux.

Pour éviter ces complications, on est amené à utiliser la conception de la surface libre, proposée pour la première fois par TAMME et SHOCKLY (6-10). Elle conduit à l'apparition des états discrets (états de surface) entre les bandes quasi-continues du métal. Les fonctions d'ondes de ces états sont périodiques sur le plan de la surface mais elles décroissent très vite dans la direction perpendiculaire vers l'extérieur de la surface.

Dans ce cas le problème sera de définir une orbitale moléculaire formée par la combinaison de ces états localisé avec le niveau de valence de l'atome adsorbé. Ce modèle d'orbitale moléculaire a été appliqué pour l'étude des problèmes de chimisorption et catalyse (11-17). L'application de ce modèle aux phénomènes d'interaction atome-surface métallique présente deux inconvénients :

- Le premier problème vient de la notion d'états de surface sur les métaux. En effet, dans les métaux, et surtout dans les métaux de transition, la distinction entre les états localisé et continu est extrêmement difficile. Les états localisés de la surface sont situés entre les deux bandes permises (bande interdite).

Dans ces métaux il y a une probabilité considérable pour que les deux bandes permises se recouvrent partiellement et par conséquent la distinction des états localisés dans ces régions devient presque impossible.

En plus, dans les métaux de transition, à part des états de surface, il y a des autres états localisés (localisation de certains électrons de bande d) (18,19,20) qui peuvent participer éventuellement à la liaison.

- Le deuxième inconvénient vient du fait qu'une méthode chimique néglige complètement les propriétés physiques de la surface. En effet il est facile d'imaginer l'importance du rôle de ces propriétés dans les phénomènes d'adsorption. En plus cette méthode est applicable pour les atomes de structure électronique assez simple.

2 - La méthode de physique du solide

Cette méthode qui est appliquée plus particulièrement aux phénomènes d'interaction atome-surface métallique, étudie le problème considéré du point de vue de l'interaction d'atome adsorbé avec le gaz électronique de la surface métallique.

Comme toute autre méthode de mécanique ondulatoire son application en vue d'obtenir des résultats plus ou moins quantitatifs est limitée aux atomes adsorbés très simples, comme l'hydrogène ou les métaux alcalins.

Pourtant les résultats qualitatifs de cette méthode, comme nous le verrons, deviennent très intéressants du point de vue de l'interprétation de certains phénomènes dans l'adsorption des atomes métalliques plus complexes.

Ci-dessous nous rappelons les principes importants de cette méthode et les résultats obtenus pour l'adsorption métallique.

Dans cette méthode la surface métallique est considérée comme une zone de concentration d'électrons libres, cela veut dire qu'elle constitue un plan conducteur formant un miroir électrique. Dans ce modèle la surface métallique peut être représentée par le schéma de la bande énergétique.

L'idée d'utilisation de cette méthode pour l'étude d'interaction atome-métal a été proposée pour la première fois par GURNY (21). Ce dernier a supposé que le rapprochement d'un atome ayant un niveau discret d'une surface métallique entraîne l'élargissement de ce niveau discret à une bande virtuelle. Cette hypothèse ressemble beaucoup au phénomène d'interaction de configuration étudié par FANO (22) (l'interaction d'un ou plusieurs niveaux discrets avec une bande continue d'énergie).

La largeur de cette bande virtuelle dépend du degré d'interaction, c'est-à-dire de la distance entre atome-surface. Ce modèle a été repris récemment par plusieurs auteurs pour l'étude de l'interaction des atomes alcalins avec la surface métallique (23,24, 25).

En général il y a une similitude considérable entre la structure atomique de l'hydrogène et celle des métaux alcalins. En effet, on montre que (26) la fonction d'onde de l'état $2s$ de l'atome d'hydrogène coïncide avec la fonction exacte de l'atome alcalin, à condition d'utiliser un paramètre convenable apparaissant dans l'expression de cette fonction d'onde.

L'utilisation d'une telle approximation pour la fonction d'onde de l'atome alcalin ne pose aucune difficulté. En effet, dans le problème étudié la fonction d'onde s'utilise pour mesurer la densité de charge dans un point considéré et non pas pour la mesure de l'énergie cinétique. Ces approximations permettent de considérer les atomes des métaux alcalins comme un atome hydrogénique, ce qui simplifie considérablement le problème considéré.

1-2-1 Interaction d'un atome hydrogénoïde avec la surface métallique

Un atome hydrogénoïde est considéré comme étant constitué d'un coeur positif et d'un électron de valence. La surface métallique est un miroir électrique pour les charges extérieures. Par conséquent le phénomène d'adsorption se transforme à l'étude d'interaction entre les charges négative et positive de l'atome adsorbé, avec leur image dans le métal (Fig 2).

MODELE D'INTERACTION
ATOME - SURFACE

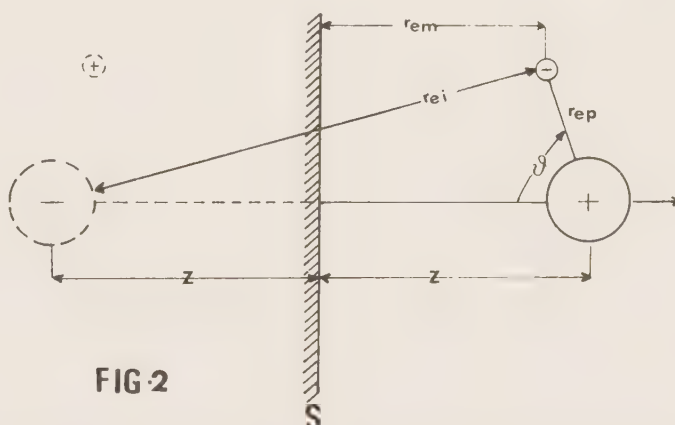


FIG-2

Lorsque la distance entre l'atome et la surface est considérable et que les niveaux énergétiques des deux systèmes sont restés non perturbés l'Hamiltonien de système est la somme des Hamiltoniens métallique et atomique. La fonction d'onde du métal non perturbé est considérée comme celle d'un électron presque libre.

La diminution de distance entre atome-surface entraîne la perturbation des niveaux énergétiques d'atome et métal. La perturbation du métal par atome est presque négligeable (24). Par contre la perturbation d'atome est importante et dépend directement de la distance atome-surface.

Du point de vue énergétique le système atome-métal peut être représenté schématiquement comme la Figure 3.

MODELE ENERGETIQUE D'INTERACTION
ATOME - SURFACE

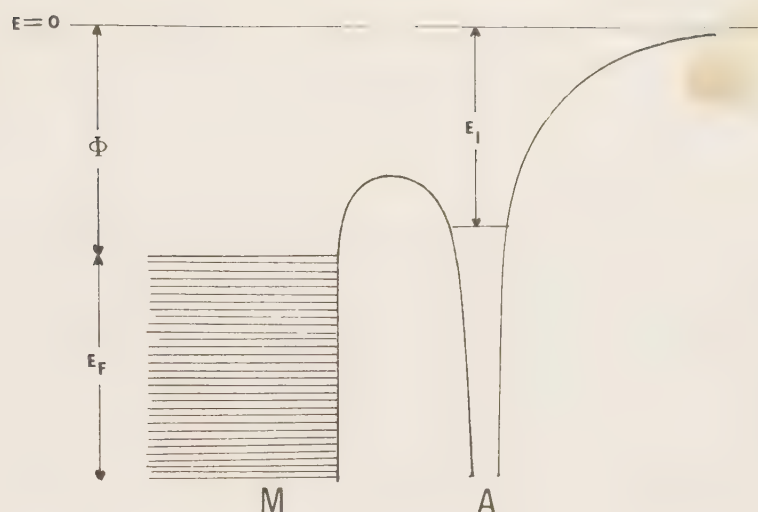


Figure 3

Dans ce schéma ϕ et E_F sont respectivement le travail de sortie et l'énergie Fermi du métal et E_i est le potentiel d'ionisation d'électron de valence d'atome adsorbé.

De la perturbation de l'atome par le métal résultent deux conséquences importantes :

- Un changement dans la position initiale de niveau de valence par rapport au niveau de Fermi.
- L'élargissement de ce niveau à une bande virtuelle.

Après l'interaction, l'Hamiltonien total du système s'écrit de la façon suivante :

$$H_{\text{tot}} = H_m + H_{\text{int}} + H_a$$

H_{int} est l'Hamiltonien d'interaction (potentiel perturbateur). Ce potentiel est généralement une sorte de potentiel classique d'image. GADZUK (24) a réduit cette relation à un simple Hamiltonien monoélectronique :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4r_{\text{em}}} - \frac{e^2}{r_{\text{ep}}} + \frac{e^2}{r_{\text{ei}}}$$

où le premier terme est l'opérateur de l'énergie cinétique et le deuxième est le potentiel d'image d'électron en présence du métal. Le troisième terme est un potentiel répulsif entre l'électron et l'image de coeur ionique. Le dernier terme représente l'attraction entre électron et coeur ionique.

Cette relation peut être encore écrite sous la forme :

$$H = H_a + H'_{a-m} \quad \text{ou} \quad H'_{a-m} = -\frac{e^2}{4r_{em}} + \frac{e^2}{r_{ei}}$$

Cette équation représente la perturbation de l'atome alcalin par le potentiel H'_{a-m} .

Dans ce cas simplifié il est donc facile d'obtenir l'énergie de perturbation de premier ordre (changement dans la position de niveau de valence d'atome adsorbé).

$$\Delta E = \frac{\langle \Psi_{ns} | H'_{a-m} | \Psi_{ns} \rangle}{\langle \Psi_{ns} | \Psi_{ns} \rangle}$$

La largeur de la bande virtuelle du niveau de valence peut être calculée (27) à partir de la loi de GOLDEN obtenue par la théorie de perturbation dépendant du temps.

$\Gamma = 2\pi \hbar \sum_{deg} \rho_k |T_{i,f}|^2$ où ρ_k est la densité des états dans le métal et $T_{i,f}$ est une matrice de transition. La sommation est faite sur les états dégénérés du métal. On a montré que un élément de matrice de transition peut être écrit approximativement comme $T_{i,f} \approx \langle \Psi_{ns} | H'_{a-m} | \Psi_{ns} \rangle$ où u_i est la fonction d'onde monoélectronique du métal et $H'_{m-a} = e^2/r_{ep}$

La connaissance des valeurs de ΔE et Γ est très importante pour connaître la nature de la liaison entre l'atome et la surface.

En effet, c'est la position de E_I et le degré de recouvrement de Γ par rapport au niveau de Fermi qui détermine la nature de la liaison formée entre atome et surface. La figure 4 montre la possibilité de différentes formes de liaison en fonction de la position de la bande virtuelle par rapport au niveau de Fermi.

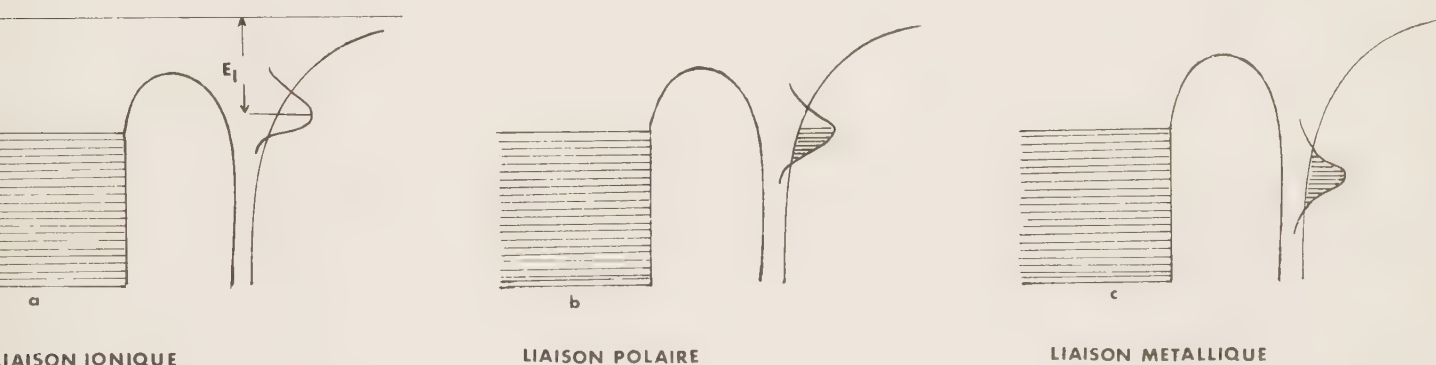


Figure 4

En connaissant ces valeurs et en supposant que la bande virtuelle de l'atome adsorbé possède une distribution Lorentzienne (25) on peut obtenir la charge effective de l'atome adsorbé par la relation suivante :

$$q = \frac{1}{\pi} \left(\tan^{-1} \frac{E_F - (E_I + \Delta E)}{\Gamma} + \frac{\pi}{2} \right)$$

Le calcul de ΔE et Γ implique la connaissance des valeurs de Z (la distance coeur-surface) et de la distribution électronique dans la région de la surface. En général ces deux paramètres ne peuvent pas être calculés avec une précision suffisante.

Quelques calculs self-consistent sont développés sur les valeurs de ΔE et Γ qui ont donné des valeurs du moment dipolaire de la surface, apparemment en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Dans les parties suivantes nous discuterons les résultats obtenus par cette méthode pour l'adsorption des métaux alcalins.

1-2-2 Etude de l'adsorption des atomes métalliques plus complexes

Parmi les atomes métalliques, les atomes alcalins sont les plus faciles à étudier d'une façon théorique et même expérimentale. Pour les autres, il y a peu d'étude théorique qui conduise aux résultats quantitatifs intéressants.

Récemment quelques auteurs (55,56) ont essayé d'utiliser les formalismes de mécanique ondulatoire pour étudier l'adsorption des métaux de transition sur tungstène. Ces auteurs ont utilisé la méthode d'interaction en liaison forte d'une bande d'électrons s avec une surface (100).

Ils ont admis que ce modèle décrit approximativement la bande d du tungstène et ils ont étudié l'adsorption d'atomes de la 5ème série de transition. La méthode de fonction de GREEN compte tenu de la règle de la somme de FRIEDEL permet de traiter le potentiel d'interaction entre adatome et surface limité au premier voisin adatome.

Une telle méthode est évidemment accompagnée des approximations qui peuvent avoir des répercussions plus ou moins importantes sur les résultats obtenus. Ceci s'explique par le désaccord considérable qui existe entre les résultats de ces calculs avec les résultats expérimentaux. Pourtant on peut espérer qu'en améliorant et diminuant les approximations utilisées cette méthode peut avoir une efficacité particulière pour l'étude des adsorptions des métaux de transition.

A part des études faites par les méthodes de mécanique quantique on peut distinguer deux méthodes classiques suivantes qui sont utilisées couramment pour l'obtention de quelques résultats quantitatifs pour l'adsorption des atomes métalliques complexes :

- L'application des méthodes de physique moléculaire aux systèmes atome-surface. L'étude la plus remarquable par cette méthode a été faite par GYFTOPOULOS et LEVINE (28). Ces derniers ont supposé que l'atome adsorbé et ses voisins les plus proches sur la surface forment une molécule ayant une liaison de nature ionique, polaire ou covalente.

En proposant une relation empirique entre le travail de sortie du système atome-métal et le taux de recouvrement (29) et utilisant quelque constante physique de ce système ils ont pu calculer l'énergie de désorption pour certains atomes métalliques.

Ces auteurs ont supposé que l'énergie de désorption (énergie de liaison) est la somme de deux énergies, l'une ionique et l'autre covalente.

L'ionisation de l'atome adsorbé est considérée comme la seule responsable pour la formation de la couche dipolaire. En effet, les résultats expérimentaux (67) montrent que même pour l'adsorption des atomes alcalins, pour lesquels l'ionisation est plus probable, celle-ci devient extrêmement faible lorsque le taux de recouvrement arrive à 0,07 monocouche.

Les résultats obtenus par ces auteurs sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux ; pourtant il faut remarquer que l'utilisation de quelque constante physique pour le calcul de l'énergie de liaison paraît insuffisante d'autant plus que l'on ne tient pas compte de la structure cristallographique de la surface.

- La deuxième méthode qui est plus conforme à l'hypothèse d'une liaison métallique entre adsorbat métallique et substrat est celle de l'utilisation du potentiel d'interaction par paire.

En se basant sur la nature métallique de la liaison formée dans laquelle un atome peut entrer en interaction avec tous les atomes de substrat, on suppose que l'énergie de liaison dépend du nombre de ces derniers.

Cette méthode a été appliquée avec un succès considérable aux différents problèmes du solide métallique comme l'étude des défauts, énergie de migration etc.. (30,).

Malgré la simplicité considérable de cette méthode les résultats obtenus sont intéressants. Pourtant, il faut remarquer que, en utilisant une méthode classique comme celle-ci on néglige quelques problèmes dans lesquels interviennent les concepts de mécanique ondulatoire en liaison avec les propriétés de la surface. Dans le troisième chapitre nous discuterons l'importance de ces problèmes en étudiant les avantages et les inconvénients de cette méthode en analysant les résultats obtenus par son application.

CHAPITRE II

I-1 CALCUL DE L'ENERGIE DE LIAISON POUR L'ADSORPTION METALLIQUE

Introduction

L'étude de l'énergie de liaison d'un atome déposé sur un plan monocristallin idéal, peut donner les informations fondamentales sur les propriétés des surfaces métalliques.

Dans le cas particulier de l'adsorption d'un atome métallique sur sa propre surface, ces informations deviennent très intéressantes pour les études de croissance cristalline, évaporation, etc... Cependant, dans tous les cas, les difficultés expérimentales et théoriques ne permettent pas d'aboutir à des conclusions très précises.

Dans l'expérience l'atome du métal adsorbé s'équilibre souvent avec les défauts existants sur la surface du cristal et ceci rend incertains les résultats obtenus.

Les résultats expérimentaux les plus intéressants sont obtenus par la méthode de microscopie ionique.

MULLER (42) a montré qu'il est même possible par cette technique d'observer un atome métallique adsorbé sur sa propre surface.

En plus d'étude qualitative, cette méthode permet la mesure quantitative de l'énergie de liaison d'adsorbat. En effet, le champ électrique nécessaire pour l'évaporation d'un atome individuel, en basse température permet la mesure de l'énergie de liaison (43,44).

Cette idée a été appliquée une première fois pour déterminer l'énergie de liaison d'atome du tungstène adsorbé sur les faces monocristallines de ce dernier.

A part ces études expérimentales, plusieurs tentatives théoriques ont été faites pour calculer l'énergie de liaison pour l'adsorption métallique.

L'énergie de liaison idéale se définit par la variation de l'énergie totale du système avant et après l'adsorption d'un atome.

Le calcul exact de l'énergie totale du système implique l'utilisation des formalismes de mécanique ondulatoire. Mais à l'heure actuelle à cause de différentes complications un tel calcul est extrêmement compliqué et pour arriver aux résultats quantitatifs on est forcé d'utiliser les conceptions classiques et approximatives.

Notre travail dans cette étude consiste à calculer l'énergie de liaison des atomes métalliques adsorbés sur les surfaces des métaux de transition.

En proposant un modèle simplifié et en utilisant la méthode de potentiel d'interaction de paire, nous avons calculé cette énergie pour l'adsorption des différents métaux en fonction de l'orientation cristalline de la surface.

II-2 ADSORPTION METALLIQUE

----- CHOIX DU POTENTIEL -----

Le choix du potentiel dans une telle étude se limite assez généralement aux deux types de potentiels que nous allons exposer :

- Le potentiel 6 : 12 de LENNARD-JONES
- Le potentiel de MORSE

a) Potentiel 6 : 12 de LENNARD-JONES

Ce potentiel est en général sous la forme suivante :

$$E_{ij} = 4\xi \left[- \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} \right]$$

où E_{ij} est l'énergie d'interaction entre deux atomes i et j ,

ξ est la profondeur de puit d'énergie et r_0 est une valeur finie de r_{ij} pour laquelle E devient nul. La partie attractive de ce potentiel est proportionnelle à r^{-6} qui représente une interaction de Van der Waals.

La partie répulsive est approximée par le terme r^{-12}

Ce potentiel est généralement mieux applicable pour les interactions à longue distance. En effet, la contribution due au recouvrement des nuages électroniques de deux atomes considérés est approximée de façon très grossière.

L'application de ce potentiel à l'adsorption ne pose pas de problème dans la mesure où l'atome adsorbé n'entre pas en liaison chimique avec les atomes de la surface (physisorption). Ceci peut être un moyen idéal pour l'étude d'adsorption des gaz rares sur les surfaces des isolants ou semiconducteurs.

Dans le cas d'adsorption sur un métal la situation est tout autre : en effet, quelle que soit la nature de l'atome adsorbé il y a une probabilité considérable que les électrons libres de la surface entrent en interaction avec l'adsorbat.

Dans le cas particulier de l'adsorption métallique, on peut imaginer que la liaison formée ressemble plutôt à la chimisorption qu'à la physisorption.

Dans une étude faite par PURATTI et HALSEY (45) sur l'interaction des atomes des gaz rares avec les métaux, il a été montré que l'inclusion de la contribution des électrons libres du métal ne change pas beaucoup les résultats obtenus pour cette sorte d'adsorption. Selon ces auteurs il est permis de supposer que pour tout type d'adsorption les électrons de Fermi ne peuvent pas suivre les fluctuations très rapides des électrons dans l'atome adsorbé.

D'après leur conclusion ce potentiel peut être même applicable pour l'étude d'adsorption des différents atomes métalliques.

Une application intéressante de cette méthode aux problèmes d'adsorption des différents types d'atome (gaz rare, métallique) a été faite par BACIGALUPI et NEUSTADTER (39,40). Les résultats obtenus par ces auteurs sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux et ceci confirme dans une certaine mesure la validité d'utilisation de ce potentiel.

b) Potentiel de MORSE

Ce potentiel est sous la forme suivante :

$$E_{i,j} = D \left[\exp - 2 K (R_{ij} - R_0) - 2 \exp - K(R_{ij} - R_0) \right]$$

où K et D sont les constantes avec les dimensions respectives de la distance réciproque et l'énergie, R_0 est la distance pour laquelle deux atomes en interaction sont en équilibre. Puisque $E(R_0) = -D$, D devient donc l'énergie de dissociation.

Ce potentiel est proposé et utilisé pour la première fois par GIRIFALCO et WEIZER pour l'étude des métaux à structure cubique. Selon ces derniers celui-ci satisfait les quatre conditions suivantes, nécessaires pour la représentation d'un cristal stable :

- 1) La force $-\partial E/\partial R$ doit être attractive pour les grandes distances et répulsive pour les petites distances; par conséquent il doit y avoir un minimum dans le point $R = R_0$.
- 2) La valeur de E en fonction de R doit décroître plus rapidement que R^{-3} .
- 3) Toutes les constantes d'élasticité sont positives.
- 4) $C_{11} - C_{12} > 0$ où C_{11} et C_{12} sont les constantes d'élasticité.

D'après la conclusion de ces auteurs, les constantes de ce potentiel déterminé à partir de l'énergie de vaporisation, constante du réseau, et la compressibilité reflètent implicitement la distribution électronique des atomes dans l'intérieur du métal.

Le potentiel de MORSE a été fréquemment été utilisé pour l'étude des différents problèmes concernant la surface et le volume métallique (migration, défaut, etc...).

Les succès obtenus par l'application de ce potentiel aux différents problèmes d'état solide (46) nous permettent d'imaginer que en dehors d'une certaine critique classique son utilisation peut donner des résultats satisfaisants.

Dans le cas de l'adsorption métallique nous pensons que son utilisation sera préférable à celle du potentiel de Lj. En effet le domaine d'utilisation de ce potentiel ne se limite pas seulement aux interactions à longue distance. Dans une certaine mesure les contributions des forces à courte distance ont été introduites d'une façon implicite par le choix de ses constantes.

I I-3 ADSORPTION METALLIQUE

CHOIX DU MODELE POUR LE CALCUL DE L'ENERGIE DE LIAISON

I-3-1 La détermination des sites d'adsorption

L'étude d'interaction atome-surface implique en général le choix d'un modèle convenable, en fonction de la méthode de calcul choisi (chap I).

L'utilisation de la méthode de l'interaction de paire nécessite le choix d'un modèle tenant compte autant que possible de l'orientation des atomes de la surface et des positions possibles des atomes adsorbés sur cette surface.

A partir d'un modèle atomique simple, tenant compte de ces considérations nous avons calculé l'énergie de liaison pour l'adsorption de différents atomes métalliques sur les faces monocristallines des métaux.

Ce modèle peut être représenté comme le suivant :

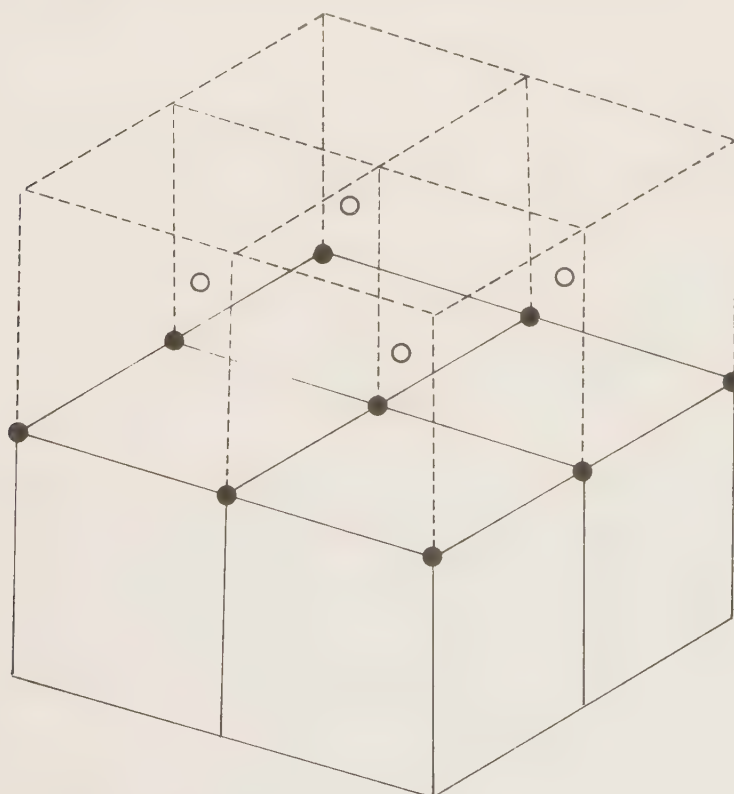
Considérons un cristal métallique de structure cubique centré, dont chaque atome interne a huit voisins immédiats.

Au cours du premier chapitre nous avons fait allusion à l'hypothèse de liaison directionnelle dans les solides non métalliques (covalent) et aux résultats satisfaisants obtenus par son utilisation.

Selon l'hypothèse de la liaison métallique, les atomes d'un métal peuvent entrer en interaction avec tous les atomes qui les entourent. Cela veut dire que leur liaison n'est pas limitée à certaines directions bien définies comme c'est le cas dans les cristaux covalents.

Néanmoins on peut supposer que, même dans les métaux les liaisons peuvent être plus fortes selon certaines directions. Par analogie avec les métaux covalents nous faisons l'hypothèse que les directions de liaisons coupées par le plan de la surface sont statistiquement les directions préférentielles de liaison vis à vis des atomes étrangers.

Si nous coupons un cristal de structure cubique centrée par le plan (100) on peut voir que, Fig (5). les atomes de surface obtenus ont perdu quatre atomes de leur voisinage immédiat. Cela veut dire que chaque atome de cette surface a quatre liaisons disponibles au voisinage des directions immédiat (nous négligeons l'hypothèse de reconstruction de la surface, en accord avec les résultats expérimentaux négatifs à ce sujet).



● Atomes de la surface

○ Sites d'adsorption

FIG-5

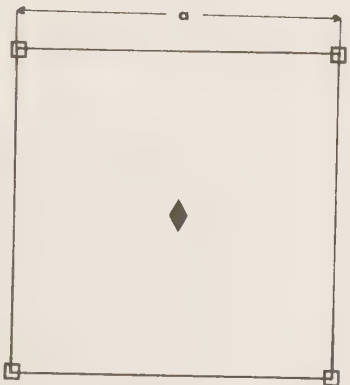
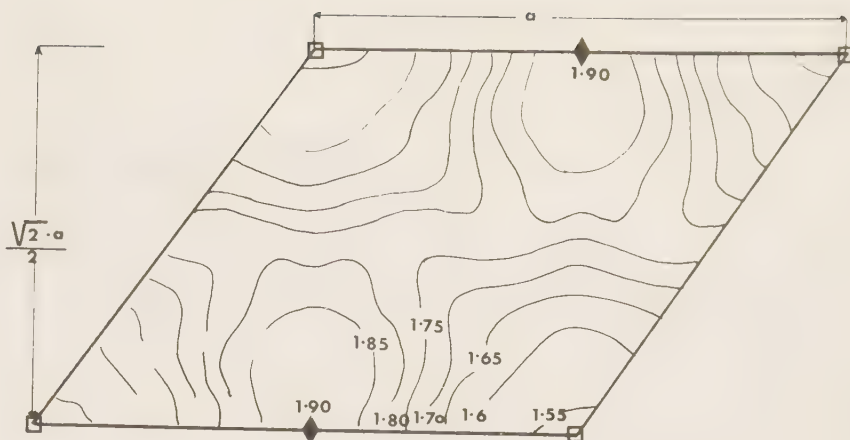
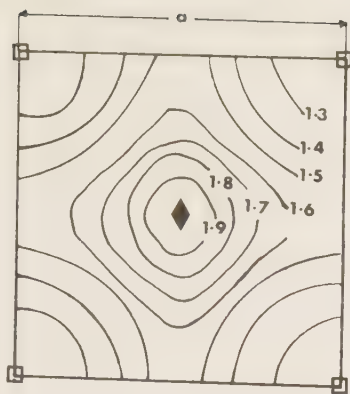
De ce fait on peut penser que les sites d'adsorption privilégiés pour un atome métallique adsorbé sur sa propre surface, sont les noeuds du réseau cristallin.

En ce qui concerne l'adsorption d'un atome métallique quelconque nous pouvons imaginer que l'hypothèse précédente peut être valable moyennant quelque aménagement. En effet, nous avons supposé que les coordonnées des sites privilégiés d'adsorption sur le plan de la surface choisi, restent les mêmes quelle que soit la nature de l'atome adsorbé. Le seul changement, intervient dans les coordonnées normales à la surface. Cette hypothèse devient tout à fait justifiée dans le cas limite d'adsorption d'un atome individuel. Nous expliquerons à la fin de ce chapitre la méthode par laquelle nous déterminons ce changement de coordonnée en fonction de la nature d'atome adsorbé.

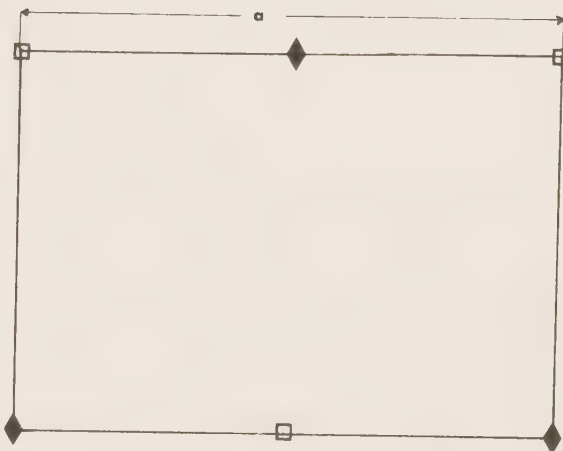
Il est intéressant de comparer notre point de vue avec les résultats obtenus par BACIGALUPI et NEUSTADTER (39,40).

En utilisant le potentiel de Lj, ces auteurs ont calculé les positions sur le plan de la surface pour lesquelles l'énergie d'adsorption est maximum (valeur absolue).

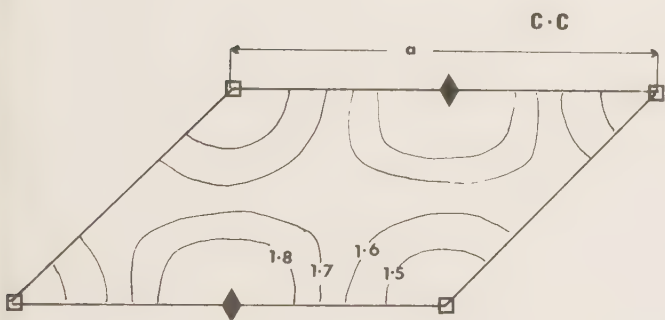
Les figures de la page (27) montrent les résultats obtenus par ces auteurs et ceux résultant de notre hypothèse. Ces comparaisons montrent que, malgré la différence dans les conceptions utilisées, notre hypothèse du travail est confirmée parfaitement par les résultats de ces auteurs.



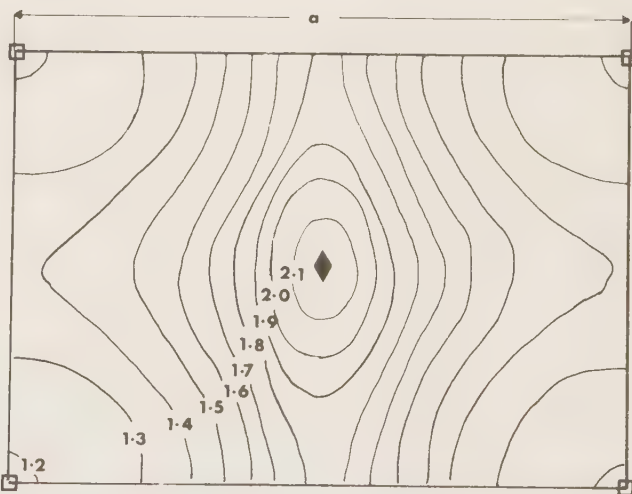
FACE 100



FACE 110

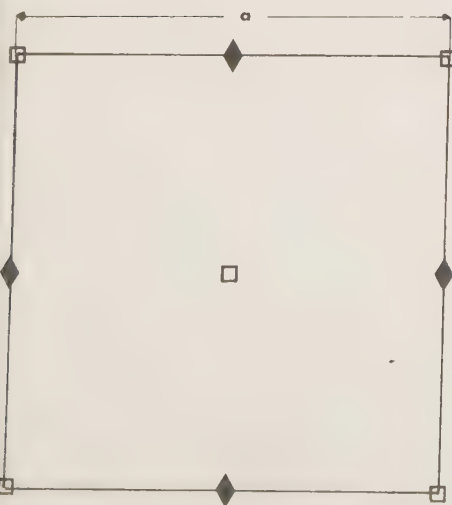


C.C

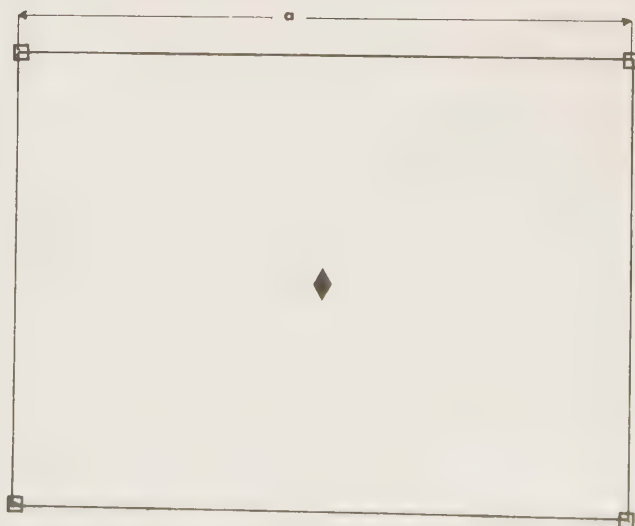


□ = ATOME DE LA SURFACE

◆ = SITE D'ADSORPTION



FACE 100



FACE 110

C.f.C

II-3-2 Détermination des paramètres de MORSE

L'utilisation de la fonction de MORSE implique la connaissance de ses paramètres pour l'interaction entre les couples des atomes donnés.

Dans les couples des atomes identiques ces paramètres sont calculés par G.W (38) pour certains métaux. Table (1)

Table 1

Métal	$K(A^{-1})$	$R_0(A)$	$D(ev)$
W	1,4116	3,032	0,9906
Mo	1,5079	2,976	0,8032
Cu	1,3588	2,866	0,3429
Ag	1,3690	3,115	0,3323
Al	1,1646	3,253	0,2703
Fe	1,3885	2,845	0,4174
Ni	1,4199	2,780	0,4205
Cr	1,5721	2,754	0,4414
Ca	0,8054	4,569	0,1623
Sr	0,7378	4,988	0,1513
Ba	0,6570	5,373	0,1416
Cs	0,4157	7,557	0,0449
Rb	0,4298	7,207	0,0464
K	0,4977	6,369	0,0542
Na	0,5899	5,336	0,0633

En ce qui concerne la détermination des constantes relatives aux couples des atomes non identiques, nous utilisons les approximations suivantes.

Pour les paramètres K et R_0 nous calculons le moyen arithmétique des constantes relatives des atomes dans le couple considéré. Par conséquent si K_A , K_B et R_{OA} , R_{OB} sont les constantes relatives aux atomes A et B dans le couple A - B, nous aurons :

$$K_{AB} = \frac{1}{2} (K_A + K_B) \text{ et } R_{OAB} = \frac{1}{2} (R_{OA} + R_{OB})$$

K_{AB} , R_{OAB} représentent les constantes approximatives de Morse relatives au couple A - B.

En ce qui concerne la valeur de D , nous la déterminons d'après la conception de PAULING (47), selon laquelle l'énergie de dissociation d'un couple d'atomes A - B dans lequel l'énergie de liaison des couples A - A et B - B est représentée respectivement par D_A et D_B , se détermine par la relation $D_{AB} = \sqrt{D_A \cdot D_B}$.

Les paramètres du potentiel de Morse donnés par G.W sont déterminés à partir de quelques constantes physiques appartenant aux propriétés volumiques du métal.

La présence d'un défaut dans le métal change en général la distribution électronique et il est difficile de savoir comment elle affecte les constantes de Morse des atomes en voisinage du défaut (48).

Si on considère l'apparition de la surface comme une sorte de défaut pour le réseau cristallin, le même problème sera posé pour les atomes de la surface.

En appliquant ce potentiel aux phénomènes d'adsorption nous serons obligés d'utiliser les constantes établies pour les atomes d'un cristal parfait (pour les atomes dans l'intérieur du métal). Par conséquent, dans ce calcul, la perturbation de la distribution électronique due à l'apparition de la surface, sera négligée en première approximation. Dans le prochain chapitre nous discuterons l'effet de cette approximation sur les résultats obtenus.

II-4 LA METHODE DE CALCUL

Après la détermination du paramètre de Morse, la seule variable à déterminer reste la valeur de R_1 , la distance entre l'atome adsorbé et les atomes du cristal sur lequel ce dernier est déposé. Pour cela nous utilisons les procédés suivants :

Pour choisir la surface servant de base pour le calcul nous utilisons un cube dont les côtés ont pour dimensions deux fois le paramètre du réseau. Ce cube contient 2331 ou 3400 atomes selon que le cristal a la structure cubique centrée ou à face centrée.

La surface est obtenue en coupant ce cube par les plans d'orientation souhaité, passant par le centre du cube (37). Le cristal ainsi obtenu est un semi-cube, qui possède la surface convenable, contenant presque la moitié des nombres des atomes contenus dans le cube d'origine. La figure (6) montre les surfaces obtenues par cette méthode.

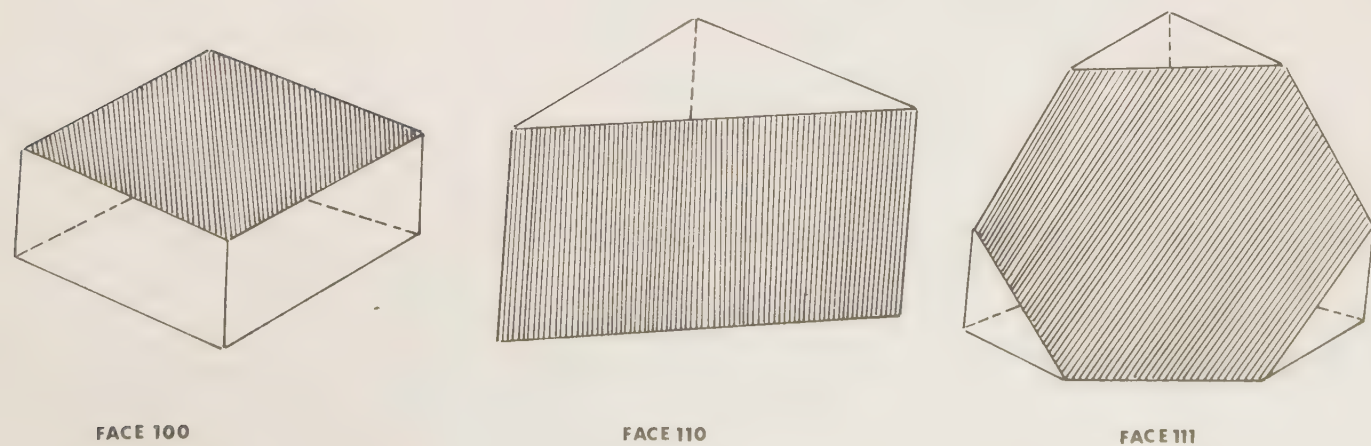


FIG-6

Le site d'adsorption choisi pour le calcul de l'énergie de liaison est situé à peu près au centre du cube.

La figure (7) montre le modèle de calcul utilisé pour l'adsorption sur la face (100) d'un cristal cubique centré.

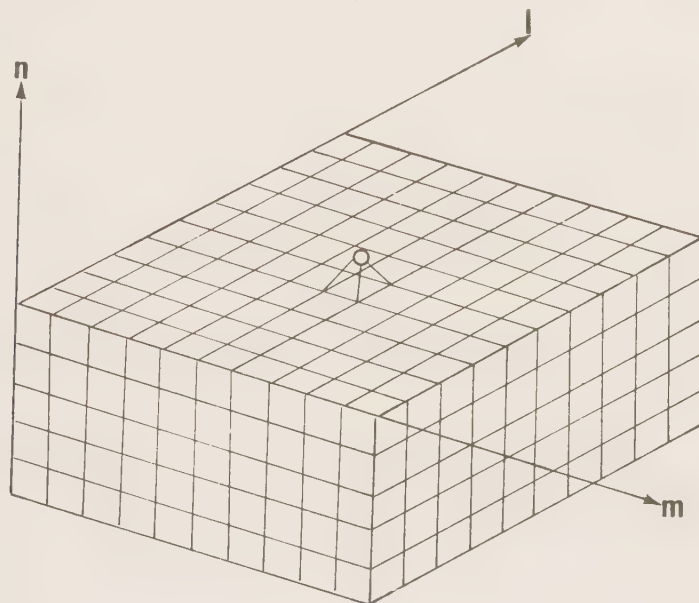


FIG-7

La distance R_i entre l'atome adsorbé et i^{eme} atome du cristal est calculée à partir de la relation suivante :

$$R_i = \sqrt{1^2 + m^2 + (n + n')^2} \cdot a$$

où $1, m, n$ sont les coordonnées d'atome i du cristal par rapport au site d'adsorption qui est choisi comme l'origine de coordonnée. n' est un nombre réel (négatif ou positif), qui dépend de la nature de l'atome adsorbé et que nous allons définir par la suite.

En pratique, pour connaître la contribution de chaque atome du cristal à l'énergie de liaison, nous pouvons utiliser la méthode suivante :

Les atomes situés sur la surface et sur les plans parallèles à cette dernière sont divisés à différents groupes d'atomes. La distance entre le site et les atomes d'un groupe considéré est la même pour tous.

En connaissant cette distance nous pouvons calculer la contribution de chaque groupe à l'énergie de liaison. Ces contributions partielles sont utiles pour l'interprétation de certains résultats expérimentaux, que nous discuterons dans le prochain chapitre.

Tous les calculs dans cette étude ont été faits à l'aide d'un ordinateur FORTRAN 1130. La programmation est faite d'une telle façon que le nombre d'opérations est diminué au minimum. En plus, dans ce programme, le changement de deux ou trois opérations suffit pour passer d'un substrat, d'une face, ou d'un adsorbat à l'autre.

II-4-1 Détermination de la valeur de n'

Pour calculer la valeur de n' nécessaire pour la détermination du site d'adsorption pour un atome métallique quelconque nous supposons que la distance la plus proche entre l'atome adsorbé et un atome de la surface est égale à la somme des rayons métalliques de ce dernier. Figure (8)

Si l_o , n_o , (n_o+n') représentent les coordonnées d'un atome étant le plus proche de l'atome adsorbé, nous aurons la relation suivante :

$$R_{as}^2 = \left[l_o^2 + n_o^2 + (n_o+n)^2 \right] a^2$$

où $R_{as} = r_a + r_s$ et r_a , r_s sont respectivement les rayons atomiques de l'adsorbat et du substrat.

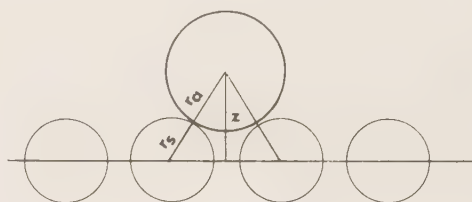


FIG-8

En connaissant la valeur de R_{as} , il est facile de déterminer la valeur de n' :

$$n' = \sqrt{\frac{R_{as}^2 - (l_o^2 + m_o^2) a^2}{a^2}} - n_o$$

Tous les paramètres étant déterminés, l'énergie de la liaison d'atome adsorbé s'obtient par la relation suivante :

$$E = \sum_i^N E_i$$

$$\text{où } E_i = D \left[\exp - 2 K (R_i - R_o) - 2 \exp - K (R_i - R_o) \right]$$

La sommation est portée sur tous les atomes situés dans le demi-cube.

Chapitre III

ANALYSE DES RESULTATS

Nous avons calculé l'énergie de liaison pour l'adsorption des différents atomes métalliques sur les faces monocristallines des métaux W, Mo, Fe, Cr, Ni, Cu.

Les résultats obtenus nous permettent d'étudier deux problèmes importants :

- 1/ Pour une face d'un métal donné, nous pouvons étudier la variation de l'énergie de liaison en fonction de la configuration électronique de l'atome adsorbé, ou pour un atome et une face d'indice donné étudier les modifications de l'adsorption suivant la nature du métal.
- 2/ Pour un atome et un métal donnés nous étudions l'effet du changement des faces cristallines sur l'énergie d'adsorption.

Les atomes adsorbés sont classés suivant leur configuration électronique en trois catégories différentes :

- 1) Métaux de transition
- 2) Métaux alcalino-terreux
- 3) Métaux alcalins

Nous allons analyser maintenant les résultats obtenus pour l'adsorption de ces trois groupes de métaux.

La validité des résultats sera discutée au moyen de la comparaison avec les résultats expérimentaux.

III-1 Généralités sur les métaux de transition

L'étude des phénomènes de l'adsorption sur les métaux de transition implique en général la connaissance de la structure électronique de ces métaux. Cette connaissance nous sera utile dans l'interprétation des résultats concernant l'énergie de liaison dans l'adsorption des atomes métalliques.

Les métaux de transition sont caractérisés par leur ferromagnétisme ou un fort paramagnétisme et une conductivité électrique relativement basse. Ces propriétés sont dues en général à l'existence dans ces métaux d'une bande d incomplète. En effet la couche extérieure d'un atome de transition a en général la configuration $(n-1)d\text{-}ns$. Cela veut dire que les orbitales de valence sont obtenues par une combinaison linéaire (hybridation) des orbitales $(n-1)d$ et ns .

Le rapprochement des atomes métalliques pour former un cristal se traduit par l'apparition des bandes énergétiques dues à l'élargissement des niveaux discrets des atomes (théorie de Bloch).

Selon MOTT et JONES (49) les électrons de la couche extérieure entrent dans les deux bandes recouvertes, formées par l'élargissement des niveaux s et d . (fig 9).

La largeur de la bande d est beaucoup plus petite que celle de la bande s. Par exemple entre les dix électrons de la couche extérieure de Nickel, 9, 4 électrons par atome sont dans la bande d et 0,6 dans la bande s.

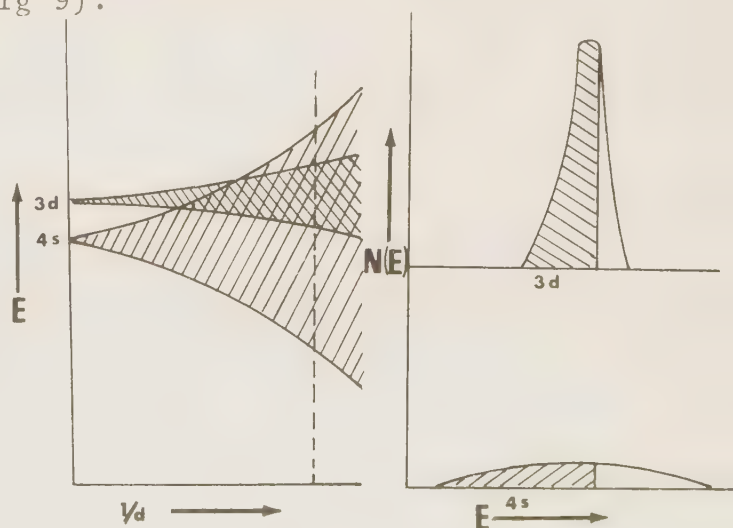


DIAGRAMME SCHEMATIQUE DE LA BANDE ENERGETIQUE POUR
LES METAUX DE TRANSITION - LA LIGNE BRISEE CORRESPOND A
LA DISTANCE INTERATOMIQUE EQUILIBRE

FIG-9

De ce point de vue le ferromagnétisme de Fe, Co, Ni est entièrement dû aux spins des électrons d, et l'intensité de la saturation magnétique exprimée en magnétons de Bohr par atome est approximativement égale au nombre des "trous" dans la bande d (Fe 2,2 - Co 1,7 - Ni 0,6).

Le nombre non entier des électrons dans la bande d se comprend si on considère la valeur moyenne des configurations $(3d)^{10}$, $(3d)^9$, $(3d)^8$ contenue dans le cristal.

Pour expliquer ce phénomène, Pauling (50,51) a proposé l'hypothèse suivante (Resonating Valence Bond Theory): Les liaisons interatomiques dans les métaux ressemblent aux liaisons covalentes ordinaires et tous ou la plupart des électrons de la couche extérieure participent à la liaison. Lorsque le nombre des états susceptibles à la liaison est plus grand que le nombre réel des liaisons, une résonance électronique se produit entre ces états ($n-1$, ns , np). En plus, lorsque certaines des orbitales d se combinent avec les orbitales s et p pour former les liaisons les autres orbitales d restent non disponibles pour la formation de liaison (orbitale atomique). Le moment de saturation ferromagnétique dans Fe, Co et Ni peut être attribué aux électrons non couplés de ces orbitales atomiques. Par exemple le fer a une saturation de moment magnétique égal à 2,22 magnétons de Bohr. Donc entre huit électrons de sa couche extérieure 5,78 sont engagés dans la liaison et 2,22 sont dans les orbitales atomiques. Par cette méthode Pauling a prévu les valences des métaux de transition.

D'après Pauling (18) d'un point de vue physique on peut donner l'explication suivante pour la considération précédente :

L'élargissement des niveaux atomiques d dans les métaux de transition conduit à la formation d'une bande constituée par cinq sous bandes d. Ces cinq sous bandes sont distribuées d'une façon quasi-continue entre les deux extrémités de la bande.

Pauling a nommé ces deux extrémités les états "bonding" et "antibonding" et a constaté qu'il y a une progression quasi continue des états bonding vers les états antibonding.

Ces deux états extrêmes sont de caractère tout à fait différent. Les états bonding situés au bas de la bande ont des fonctions d'onde qui ressemblent à celles des électrons presque libres, tandis que les fonctions d'ondes des états antibonding situé en haut de la bande ont un caractère atomique (localisé). Notons que cette hypothèse a été aussi confirmée par WOOD(19) en utilisant la méthode d'onde plane augmenté pour le calcul de la densité des états dans la bande d du Fer.

La proportion de chacun de ces états dans la bande formée dépend en général de la position de l'élément considéré dans la table périodique. En fait ce sont les électrons de bonding qui participent à la liaison, par contre les électrons antibonding restent localisés et ils correspondent aux orbitales atomiques dans la précédente théorie de Pauling.

Dans une étude faite par ZENER (59) sur l'interaction entre les couches d dans les métaux de transition il a été supposé que :

1/ La direction des spins des électrons dans une couche d incomplète d'un atome de transition reste la même lorsque cet atome passe d'une phase gazeuse à une phase solide. En effet dans un atome libre l'état énergétique le plus bas est donné par une configuration dans laquelle tous les électrons non couplés de la couche d incomplète sont alignés dans une même direction. c'est-à-dire que le spin total de cette couche est maximum, par conséquent le spin total d'un atome dans le métal doit aussi garder son maximum.

2/ L'intégrale d'échange entre les couches d adjacente a le même signe que celui de la molécule H_2 . Par conséquent l'interaction directe entre les couches d voisines a, dans toutes les circonstances un signe tel qu'il conduit à une configuration antiferromagnétique des spins des couches d .

3/ Le spin d'une couche d incomplet a une forte tendance à se coupler avec le spin des électrons de conduction (les électrons de la couche s). Ce couplage conduit les électrons de couche d à un alignement ferromagnétique. C'est seulement lorsque ce couplage indirect domine le couplage direct entre les électrons des couches d voisines, que le ferromagnétisme apparaît.

Selon la troisième hypothèse, dans un atome isolé l'énergie la plus basse correspond à une configuration dans laquelle la direction de spin d'électron s est parallèle à celle du spin des électrons d . Dans la phase solide ceci se traduit par une transition électronique $s \rightarrow d$. Ceci peut être confirmé par les valeurs de saturation magnétique des métaux Fe, Co, Ni, qui prévoient un nombre d'électrons inférieur à un dans la bande de conduction de ces métaux (0,2 - 0,7 - 0,6 électrons par atome pour chacun de ces éléments considérés).

En plus la diminution très rapide de l'énergie de cohésion lorsque on passe de Cu à Zn et Ag à Cd et de Au à Hg, est due, selon cette hypothèse en grande partie à l'impossibilité de la transition $s \rightarrow d$ du deuxième électron de la couche s dans les éléments Zn, Cd et Hg. Ce qui empêche l'établissement de la situation prévue par la troisième hypothèse.

A partir de ces trois hypothèses, Zener a pu expliquer la structure antiferromagnétique dans les métaux de transition de structure cubique centrée.

YEE-CHUANG HSU , en calculant l'énergie de cohésion dans les métaux de transition a vérifié et confirmé l'utilité des hypothèses précédentes. Selon cet auteur la majeure partie de contribution à l'énergie de cohésion dans les métaux de transition vient de l'interaction coulombienne entre les couches d incomplètes, et la contribution des électrons s est négligeable par rapport à cette dernière.

En connaissant l'origine d'énergie de cohésion dans les métaux de transition, nous pouvons maintenant interpréter et analyser les résultats obtenus par notre calcul sur l'énergie de liaison pour l'adsorption de ces métaux.

Interaction d'un atome de transition avec une surface métallique

Dans le premier chapitre nous avons décrit un modèle d'interaction entre un atome hydrogénoïde et une surface métallique. Il est évident que d'une façon quantitative ce modèle ne peut pas être appliqué convenablement, pour l'adsorption des atome ayant une structure aussi compliquée que celle des métaux de transition. Néanmoins il est permis de supposer que, qualitativement les principes fondamentaux (à savoir la nature d'élargissement du niveau de valence) de ce modèle peuvent être utilisés pour l'adsorption des métaux de transition.

Selon ce modèle l'interaction entre l'atome et la surface conduit à l'élargissement du niveau de valence d'adsorbat. Dans le cas particulier d'adsorption d'un métal de transition cet élargissement peut être comparé approximativement à la bande énergétique dans le solide de ces métaux.

PLUMMER et RHODIN (54) ont même supposé que l'élargissement du niveau d dans ces adsorbats conduit, de la même façon que dans le solide, à l'apparition de sous bandes, bonding et antibonding. Par cette hypothèse, ils ont pu interpréter la forme parabolique de l'énergie de liaison obtenue pour l'adsorption des métaux de transition de la troisième série.

Le problème important dans les phénomènes d'adsorption en général et la nature de la liaison, en particulier est de savoir quelle est la nature des électrons qui participent à la liaison. En ce qui concerne l'adsorbat on peut dire que ce sont les électrons de valence qui contribuent à la liaison. Par contre pour la surface d'un métal les avis sont contradictoires.

Certains auteurs (23,25) supposent que ce sont uniquement les électrons de la bande de conduction qui participent à la liaison et ceci conduit à la présentation d'un modèle de la surface décrit dans le premier chapitre.

Par contre pour certains auteurs (55,57) les propriétés collectives de la surface d'un métal de transition sont négligeables devant les propriétés individuelles des atomes de la surface. Selon ces auteurs, la majeure partie de contribution à l'énergie de liaison vient de la participation des électrons localisés d'antibonding (orbitale atomique) des atomes de la surface qui ne sont pas engagés dans la cohésion du métal et ils sont disposés à participer à la liaison avec l'adsorbat. Cette dernière hypothèse se justifie dans la mesure où la seule participation des électrons libres de la surface ne peut pas expliquer la forte énergie de liaison obtenue par l'adsorption des métaux de transition.

Dans cette partie en référence avec les hypothèses décrites précédemment nous étudions la variation de l'énergie de liaison en fonction de la configuration électronique des atomes de la surface et de l'adsorbat.

Dans les tables (2) et (3) nous avons présenté l'énergie de liaison pour l'adsorption de quelques atomes de transition sur les surfaces de différents métaux de transition. La deuxième colonne indique les configurations électroniques des atomes libres.

Considérons tout d'abord la surface de W. Un atome isolé de ce métal a la configuration $5d^4 6s^2$. Dans la phase solide, selon les hypothèses de Zener un électron de la bande s peut entrer dans la bande d pour augmenter la valeur du spin total ; par conséquent nous pouvons supposer que les atomes de la surface de W possèdent une configuration électronique $5d^5 6s^1$.

Nous supposons que l'énergie de la liaison entre un atome de transition et une surface métallique s'obtient par la relation suivante : $E = E_s + E_d + E_{s-d}$ où E_s est la contribution des électrons s à la liaison, E_d est l'interaction entre les couches d incomplètes, E_{s-d} est une contribution due à une éventuelle transition électronique s-d.

Table 2

Energie de liaison pour l'adsorption metallique sur les différentes faces des
métaux de transition de structure cubique centrée (en ev)

		Substrat											
		W			Mo			Fe			Cr		
Adsorbat	Configuration électronique	100	110	111	100	110	111	100	110	111	100	110	111
W	$5d^4 6s^2$	6,56	5,85	8,20	5,73	5,08	7,20	4,80	4,56	5,80	4,55	4,20	5,53
Mo	$4d^5 5s$	5,70	5,03	7,18	5,00	4,97	6,32	4,13	3,89	5,03	3,95	3,60	4,83
Cr	$3d^5 4s$	4,14	3,57	5,12	3,64	3,11	4,54	2,96	2,73	3,71	2,86	2,55	3,61
Fe	$3d^6 4s^2$	4,24	3,77	5,14	3,71	3,27	4,53	3,09	2,9	3,84	2,94	2,70	3,69
Ni	$3d^8 4s^2$	4,23	3,72	4,94	3,70	3,23	4,38	3,07	2,88	3,82	2,93	2,66	3,68
Cu	$3d^{10} 4s$	3,92	3,48	4,85	3,42	3,01	4,26	2,87	2,71	3,54	2,72	2,49	3,39

Table 3

Energie de liaison par l'adsorption metallique sur les différentes faces des métaux de transition de structure cubique à face centrée (en ev)

		Substrat								
		Ni			Cu			Ag		
Adsorbat	Configuration électronique	100	110	111	100	110	111	100	110	111
W	5d ⁴ 6s ²	4,74	5,28	4,59	4,25	4,76	4,13	3,49	3,91	3,24
Mo	4d ⁵ 5s	4,06	4,57	3,91	3,64	4,12	3,51	3,02	3,39	2,87
Cr	3d ⁵ 4s	2,87	3,25	2,73	2,57	2,93	2,45	2,18	2,50	1,97
Fe	3d ⁶ 4s	3,03	3,36	2,93	2,71	3,04	2,65	2,30	2,65	2,10
Ni	3d ⁸ 4s ²	2,99	3,33	2,87	2,68	3,01	2,58	2,27	2,60	2,07
Cu	3d ¹⁰ 4s	2,81	3,12	2,72	2,52	2,82	2,45	2,10	2,39	1,93
Ag	4d ¹⁰ 5s	2,82	3,13	2,75	2,53	2,82	2,46	2,06	2,29	1,92

YEE(58) indique que la majeure partie de l'énergie de cohésion dans les métaux de transition vient de la contribution de E_d et il a montré que cette valeur dépend de la distance entre les deux couches d et qu'elle décroît rapidement lorsque cette distance augmente.

Considérons maintenant l'adsorption des atomes W, Mo, Cr, Ni, Fe, Cu, Ag sur la surface de W :

Lorsque un atome comme W vient à l'approximité de la surface, son niveau de valence commence à s'élargir en fonction de la distance entre l'adsorbat et la surface. Lorsque l'adsorbat arrive sur un site d'adsorption son interaction avec la surface et par conséquent la largeur de son niveau de valence est maximum.

Evidemment cette largeur est moins importante que celle correspondant à un atome dans l'intérieur du métal.

Comme il a été déjà remarqué, nous supposons que l'arrangement des spins de l'adsorbat avec ceux les plus proches des atomes sur la surface est une structure antiferromagnétique ; par conséquent la contribution majeure à l'énergie E_d vient de l'interaction coulombienne entre les couches d de l'adsorbat et le substrat. Celle ci dépend de deux facteurs:

- 1/ Le nombre des électrons de spin parallèle dans chacun de ces couches
- 2/ La distance entre les couches d de l'adsorbat et celle des atomes voisins sur la surface.

Un atome libre de W a quatre électrons dans sa couche d . Si l'interaction avec la surface ne change pas cette configuration (absence de transition $s-d$) nous devons considérer une interaction coulombienne entre 4 électrons dans la couche d de l'adsorbat avec cinq électrons dans les couches d du substrat.

Avant d'étudier la possibilité de la transition $s-d$, considérons l'adsorption de l'atome de Mo. Cet atome a la configuration $4d^5 5s^1$. On peut voir que ce dernier possède une configuration de spin maximum.

Si les distances entre les couches des couples Mo-W et W-W étaient les mêmes, l'énergie de liaison entre Mo-W devrait être plus grande que celle de W-W. Ceci pour la simple raison qu'ici nous avons une interaction coulombienne entre deux couches, chacune ayant cinq électrons. Dans la table (4) nous avons présenté les distances entre les couches d de quelques métaux de transition adsorbés sur les atomes de W. On peut voir que la distance intercouche entre Mo-W est plus grande que celle de W-W. En plus il est très probable que l'interaction de l'atome de W avec la surface entraîne une transition s-d, et de ce fait l'atome de W trouve une configuration analogue avec celle de Mo ; évidemment dans ce cas l'énergie de la liaison W-W sera plus grande que celle de Mo-W, du fait de la contribution de E_{s-d} . Les résultats de la Table (2) sont en accord avec cette hypothèse.

Considérons maintenant l'adsorption des atomes Cr, Ni, Fe, Cu Ag sur la surface de W.

Ayant d'étudier l'adsorption de ces métaux, en référence à la Table (4) on peut prévoir que leur énergie de liaison doit être **nettement** inférieure à celle des atomes W et Mo.

Parmi ces atomes le Cr est celui qui a le spin total maximum et la distance inter-couche minimum. Par conséquent a priori l'énergie de liaison du Cr sur le W doit être plus grande que pour les autres atomes de ce groupe.

Dans la table (2) on peut voir que cette prévision ne se justifie pas et la valeur maximum correspond au Fer au lieu du Chrome. Pour l'interprétation de ces valeurs nous nous proposons l'explication suivante :

Selon la théorie de ZENER et le Calcul de YEE la valeur de E_d est constituée essentiellement de deux parties différentes : une énergie coulombienne attractive entre les atomes de spin anti-parallèle et une énergie d'échange répulsive entre les atomes du spin parallèle.

Table 4

Distance inter-couche entre les métaux de transition et W

Atome	Distance Å	Atome	Distance Å	Atome	Distance Å
V	1,56	Nb	1,37	Hf	1,41
Cr	1,50	Mo	1,34	Ta	1,33
Mn	1,57	Tc	1,37	W	1,30
Fe	1,54	Ru	1,37	Re	1,29
Co	1,56	Rh	1,40	Os	1,31
Ni	1,56	Ag	1,56	Ir	1,32
Cu	1,62			Pt	1,39
Zn	1,75			Au	1,46

Dans l'adsorption des métaux de transition nous avons supposé que le spin de l'adsorbat est antiparallèle par rapport à celui des atomes de la surface les plus proches et parallèle avec les voisins suivants.

Lorsque le spin de l'adsorbat est maximum, les énergies d'attraction et répulsion sont aussi maxima. Lorsque le nombre des électrons de spin parallèle diminue il entraîne évidemment les diminutions respectives de ces énergies. Mais il n'est pas certain que les diminutions respectives des énergies d'attraction et de répulsion soient équivalentes, c'est la raison pour laquelle on observe certaines anomalies dans l'énergie de liaison pour l'adsorption de ces métaux ; par ailleurs on peut observer la même anomalie dans leur énergie de cohésion.

En ce qui concerne les atomes Ag et Cu, on peut voir qu'ils possèdent la même configuration électronique et à peu près la même distance inter-couche, par conséquent leur énergie de liaison doit être presque la même. Les valeurs de la Table (2) confirment parfaitement ces prévisions.

Il est intéressant de considérer l'adsorption sur le W des métaux de troisième série. Entre ces métaux l'atome de Re est celui qui possède la configuration de spin le plus grand et la distance intercouche minimum.

Tous les autres sont situés d'une façon parabolique (du point de vue du spin total et de la distance intercouche) autour de cet atome, c'est-à-dire que le Re est au sommet de cette parabole. Fig (9).

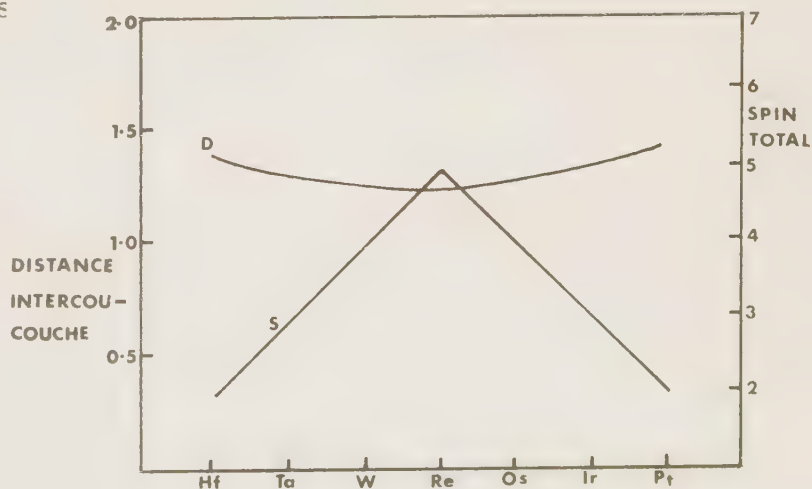


FIG-9

PLUMMER et RHODIN (54) ont calculé par une méthode expérimentale l'énergie de liaison pour l'adsorption de ces métaux. Les résultats obtenus confirment parfaitement l'interprétation ci-dessus.

Ces auteurs ont interprété leurs résultats en utilisant la théorie de la valence effective de Pauling. D'après ce dernier l'élargissement du niveau de valence d'un atome adsorbé est analogue à sa bande énergétique dans le solide métallique correspondant. Dans cette théorie l'énergie de la liaison se détermine par le nombre des électrons participant à la liaison. En effet ce dernier s'obtient par la relation suivante : $N = N_s + N_{db} - N_{da}$ où N_s , N_{db} , N_{da} sont respectivement les nombres des électrons dans les bandes , bonding et antibonding. Cette théorie explique la forme parabolique de l'énergie de liaison pour les métaux de troisième série de transition, mais elle est complètement incapable d'expliquer l'énergie de la liaison obtenue pour l'adsorption des autres métaux de transition.

La table (9) montre que les considérations précédentes concernant l'adsorption sur le W peuvent être aussi appliquées pour l'adsorption sur les surfaces des autres métaux de transition. Finalement il est intéressant de remarquer que le paramètre de la distance intercouche introduit dans cette étude est un facteur important dans la détermination de l'énergie de la liaison pour l'adsorption des atomes ayant des configurations électroniques de même type.

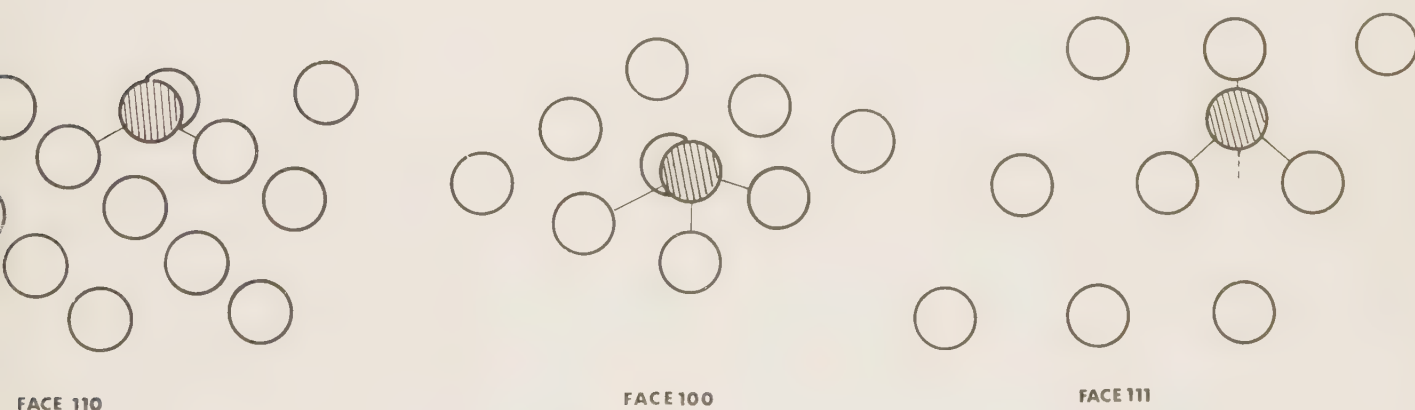
II-2-1 Variation de l'énergie de la liaison en fonction de l'orientation cristalline de la surface :

Nous étudions maintenant l'effet de la face cristalline sur l'énergie de la liaison. Pour cela nous considérons deux types de métaux : 1/ Cubique centré, 2/ Cubique face centrée.

Comme exemple du premier type nous considérons les différentes faces de W.

La table (9) montre que les énergies de liaison, pour tous les adsorbats, suit l'ordre : $E_{111} > E_{100} > E_{110}$.

Ceci est dû principalement au choix du site sur chacune de ces faces. Sur la Fig (10) nous avons présenté la position d'un atome adsorbé sur les faces 100, 110, 111 d'un métal de structure cubique centrée.



POSITION DE L'ATOME ADSORBE SUR LES FACES 110, 100 ET 111 D'UN METAL DE
STRUCTURE CUBIQUE CENTRÉE

Figure 10

La position de l'atome adsorbé sur la face 111 ressemble à celle d'un atome dans l'intérieur du métal. En effet, le nombre des atomes les plus proches est supérieur pour ce plan cristallin à celui correspondant aux autres faces.

Par conséquent l'énergie de liaison d'un atome de W sur la face 111 du W doit être près de l'énergie de cohésion de ce métal et ceci est vrai pour l'adsorption de Mo sur Mo et etc..

Les résultats de la table (2) sont conformes à cette prévision. En effet, l'énergie de cohésion de W étant 8,6 eV, elle est très comparable à l'énergie de l'adsorption de W sur la face 111 de W qui est 8,2 eV.

Les faces 100, 110 sont les faces les plus compactes. La position d'un adsorbat sur ces faces diffère considérablement de celle qui se trouve dans l'intérieur du métal. C'est-à-dire que le nombre de ses atomes les plus proches est considérablement diminué. Par conséquent l'énergie de la liaison diminue lorsque la surface devient plus en plus compacte.

Nous pouvons faire le même raisonnement pour l'adsorption sur les différentes faces d'un métal cubique à face centrée.

Les résultats de la table (3) montrent que l'ordre de l'énergie pour tous les adsorbats est comme le suivant : $E_{110} > E_{100} > E_{111}$. En effet la face 111 de ces métaux est celle qui est la plus compacte et par conséquent selon la règle ci-dessus l'énergie de la liaison sur cette face doit être la plus petite.

Il faut remarquer que les raisonnements précédents ne tiennent pas compte d'une éventuelle redistribution électronique sur la surface. En effet une telle redistribution peut changer l'ordre énergétique ci-dessus.

Jusqu'à maintenant nous avons étudié et interprété les résultats obtenus par notre calcul. La validité de ces études implique la justification de ces résultats par une comparaison avec les résultats expérimentaux.

Avant cette comparaison nous rappelons brièvement les principales méthodes expérimentales pour la détermination de l'énergie de liaison.

1-2- Méthodes expérimentales pour la détermination de l'énergie de liaison.

La détermination de l'énergie de liaison se déduit en général de la mesure d'énergie de désorption pour un atome adsorbé.

Dans ce domaine on peut distinguer deux méthodes principales :
1/ Désorption thermique , 2/ Désorption par effet du champ.

Dans la méthode de désorption thermique (59, 60) l'élévation de la température de la surface excite l'atome adsorbé jusqu'à son évaporation. L'énergie d'activation donne une mesure de l'énergie de liaison qu'on peut obtenir par l'équation d'ARHENIUS

$K_e = \beta \exp(-\vartheta/KT)$ où K_e est le taux d'évaporation,

β est un facteur pré-exponentiel de fréquence (74), T est la température de désorption et K est la constante de BOLTZMAN.

Dans la deuxième méthode, la désorption se fait sous l'influence d'un champ électrique élevé. Ce phénomène a été observé pour la première fois par MULLER (42), GOMER et SWANSON (61). Selon ces derniers, la désorption est le résultat de la réduction de la barrière de potentiel de désorption sous l'effet d'un champ électrique.

Cette méthode diffère de toute autre sur le fait que au moment de la désorption, l'atome considéré n'est pas en état d'excitation. Par contre c'est la barrière de désorption qui est diminuée et permet à l'atome adsorbé de s'échapper du puit de potentiel de la surface.

Ce phénomène peut se produire à une température suffisamment basse pour éviter toute sorte de diffusion thermique. Cette méthode semble donc préférable à la désorption thermique et de plus elle permet la désorption d'atomes dont l'énergie de liaison est élevée (W sur W par exemple).

Dans cette méthode la désorption se produit en général sous la forme ionique. La hauteur de la barrière de potentiel s'obtient par la relation

$$Q = Q_0 - (n^3 e^3 F)^{1/2} + M(F) \quad \text{où } Q_0 = H_a + \sum_{i=1}^n I_i - n \phi$$

n est la charge de l'ion adsorbé. H_a est l'énergie d'adsorption de l'atome considéré et I_i son i ème potentiel d'ionisation. $M(F)$ est un terme de correction de deuxième ordre qui est dû à la différence du champ local avant et après la désorption. Ce terme peut être écrit sous la forme $M(F) = \frac{1}{2}(\alpha_a - \alpha_i) F^2$ où α_a et α_i sont respectivement les polarisabilités atomiques et ioniques d'adsorbat.

A la température $T = 0$ Q devient nul et par conséquent le champ nécessaire pour la désorption d'un ion de la charge n s'obtient par la relation $F_n = Q_0^2(n)/n^3 e^3$

La connaissance du champ électrique nécessaire pour la désorption permet en général la mesure de l'énergie de liaison pour un atome adsorbé.

Pour les raisons suivantes les résultats expérimentaux ne peuvent pas correspondre parfaitement à la valeur réelle de l'énergie de liaison :

1/ La préparation d'une surface parfaite malgré l'amélioration faite dans ce domaine est très difficile.

2/ La condition dans laquelle se déroule l'expérience, peut influencer sérieusement les résultats obtenus. En effet l'existence des atomes étrangers adsorbés même dans un vide poussé, peut perturber les résultats expérimentaux.

3/ L'application d'un champ électrique élevé ou l'élévation de la température modifie la configuration électronique réelle du système atome-surface et par conséquent les résultats obtenus par l'utilisation des deux méthodes envisagées ci-dessus.

L'examen de la table (5a) montre que, compte tenu des approximations utilisées dans le calcul, l'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux pour les faces 100 et 110 est intéressant.*

Par contre en ce qui concerne la face (111) on peut voir que les ordres de grandeur obtenus par la théorie et l'expérience ne sont pas comparables. Les résultats expérimentaux de la référence (30) montrent que plus l'indice de la face augmente plus ce désaccord devient important. Plummer et Rhodin (54) ont attribué ce désaccord à l'insuffisance de la méthode de l'interaction de pair utilisé dans les calculs théoriques. Mais a priori cette hypothèse ne peut pas être tout à fait convaincante. En effet il est possible que, au contraire les procédés utilisés dans la méthode expérimentale (l'émission du chmap) soient incapables, au moins dans le cas de W sur W, de déterminer l'énergie de la liaison sur les faces d'indice élevé.

Certains auteurs (34,37) ont essayé d'interpréter ce désaccord en donnant l'explication qualitative suivante :

Dans le premier chapitre nous avons remarqué que selon SMOLOUCHOWSKI la surface d'un métal est constituée par des régions appelées "colline" et "vallée". L'importance de la concentration de ces régions dépend de l'indice de la face considérée. Pour les faces compactes, l'existence de ces régions peut être négligée. Ces faces sont alors assimilées à des plans presque parfaits ce qui n'est pas possible pour les faces d'indice élevé.

* Il faut remarquer que l'étalement relativement important observé dans les résultats expérimentaux pour la face 110 est dû à l'incertitude sur le choix du travail de sortie pour cette face. En effet il y a autant de valerus du travail de sortie qu'il y a la méthode de mesure (31).

Comme nous l'avons déjà remarqué, les charges superficielles de la surface sont concentrées dans les régions de vallée. Ceci au détriment de la charge électronique autour des collines, qui en fait sont les atomes superficiels de ces surfaces. La diminution de la charge électronique autour de ces atomes diminue le pouvoir d'interaction de ces derniers avec un atome adsorbé.

En utilisant toujours l'hypothèse d'une redistribution électronique superficielle, ORIANI (34) a proposé au contraire un renforcement de la liaison sur la surface. HERRING (65) en développant cette idée suggère que, lorsque le nombre des atomes les plus proches diminue (ceci est dû à l'apparition de la surface) la redistribution de la charge électronique autour des atomes de surface est telle qu'elle renforce son pouvoir d'interaction. Selon cet auteur, cet effet est plus important sur les faces compactes.

Dans le calcul que nous développons dans cette étude, nous négligeons évidemment l'effet de cette redistribution de la charge superficielle. Mais en fait il est difficile de savoir quelle est l'importance de cet effet sur l'énergie de liaison dans l'adsorption

Selon DRECHSLER (66) l'énergie de la liaison du W sur la face (111) doit être dans le même ordre que celui prévu par le calcul théorique.

Les études de JONES (63) sur l'adsorption de Cu sur W confirment dans une certaine mesure cette idée. En effet les résultats de cet auteur montrent que l'énergie de l'adsorption du Cu sur les faces (111) et (211) de W est plus grande que sur les autres faces. Ce qui est conforme au résultat de notre calcul, table (5) b.

En général une conclusion définitive sur ce sujet est difficile, et il implique les connaissances des résultats expérimentaux pour différents adsorbats et substrats.

Il est interessant d'étudier brièvement l'énergie d'adsorption des métaux comme Al etPb. Ces atomes ont respectivement les configurations électroniques $3p^1$ et $6p^2$.

L'énergie d'adsorption de ces atomes est due principalement à la contribution des électrons de la couche p. A priori l'énergie d'adsorption du Pb avec deux électrons P doit être plus grande que celle de l'Al qui en possède un seul. Mais cette supériorité peut être affectée sérieusement, si nous comparons les rapports de leurs orbitales P à leur rayon atomique, qui est 0,91 pour Al et 0,5 pour Pb.

On peut voir que dans l'interaction avec la surface, la perturbation d'orbitale de Al sera beaucoup plus grande que celle de Pb par conséquent son énergie de liaison peut dépasser celle de Pb, ce qui est confirmé par les résultats de la table (6).

Table 6

		Substrat								
		W			Mo			Ni		
Adsorbat	Configuration électronique	100	110	111	100	110	111	100	110	111
Al	$3p^1$	3,77	3,52	4,65	3,26	3,03	4,05	2,86	3,09	2,82
Pb	$6p^2$	3,54	3,36	4,08	3,06	2,90	3,55	2,75	2,91	2,74

III-3 ADSORPTION DES METAUX ALCALINO-TERREUX

II-3-1 Nature de la liaison dans l'adsorption des métaux alcalino-terreux sur les surfaces métalliques.

Les états de valences des atomes des métaux alcalino-terreux sont représentés par la configuration ns^2 .

La similitude de cette configuration avec celle des métaux alcalins a été à l'origine de quelque contradiction sur la nature des liaisons dans l'adsorption. En effet, les comportement d'un adsorbat alcalin dont le potentiel d'ionisation est inférieur au travail de sortie de la surface, est attribué habituellement à l'ionisation de cet adsorbat.

L'évaporation de ces adsorbats sous la forme ionique, et la diminution du travail de sortie de la surface a été considéré comme une confirmation expérimentale de cette hypothèse (60,67,69).

L'observation d'une variation similaire du travail de sortie dû à l'adsorption de Cs et de Ba sur le Tungstène ($\Delta\phi(\text{Cs}) \simeq 2,8$, $\Delta\phi(\text{Ba}) \simeq 2,6$) a conduit certains auteurs (68,70) à appliquer l'hypothèse précédente pour l'adsorption des métaux alcalino-terreux dont les potentiels d'ionisation sont supérieurs au travail de sortie du substrat ; on a même avancé des hypothèses concernant l'existence de Ba^{++} sur le Tungstène (69).

En fait ces suppositions n'ont pas de support théorique et expérimental solide. En effet selon la théorie concernant la relation entre le travail de sortie du substrat et le potentiel d'ionisation de l'adsorbat, l'existence de ce dernier sous la forme ionique doit être plus probable sur les faces dont les travaux de sortie sont les plus élevés.

Par conséquent la valeur de $\Delta\phi$ pour une telle face, doit être plus importante que pour les autres. Ce phénomène est observé par certains auteurs pour des systèmes comme Cs-W et K-W, (71-73). Par contre un tel comportement n'a pas été observé pour les systèmes Ba-W et Sr-W (74).

DRECHSLER(75,76) et GOMER (77) ont étudié la diffusion et la désorption du barium sur le tungstène. Les résultats de ce dernier montrent que l'énergie de liaison déterminée par la méthode d'émission du champ avec la supposition d'une forme Ba^+ et Ba^{++} pour l'adsorption du barium, conduit à des résultats excessivement bas par rapport à ceux donnés par la méthode de désorption thermique.

Du point de vue théorique, l'adsorption des atomes alcalino-terreux sur les métaux comme W peut être expliquée comme suit :

Lorsque la distance entre l'atome et la surface est grande le niveau de valence reste localisé et en-dessous du niveau de Fermi du métal. Lorsque cette distance diminue le niveau localisé se transforme en une bande virtuelle dont la largeur augmente en fonction de la diminution de la distance atome-surface. Tant que cette bande reste en-dessous du niveau de Fermi la nature de la liaison entre l'atome et la surface est métallique. Selon la Fig (4a) dans une liaison ionique la totalité de cette bande doit être située au-dessus du niveau de Fermi. Dans ce cas la distance atome surface doit être de l'ordre du rayon ionique de Ba. Pour une telle distance on doit s'attendre à une forte répulsion entre l'ion Ba et les atomes de la surface. En effet, d'après GOMER(77) le minimum de la courbe de potentiel d'interaction entre Ba et la surface de tungstène se situe dans une distance plus grande que celle nécessaire pour l'ionisation du Ba.

Les considérations précédentes montrent que la désorption de Ba sous la forme Ba^+ et Ba^{++} , par l'effet du champs, ne signifie pas forcément la présence de ces derniers sur la surface, et la nature de la liaison entre Ba et W doit être plutôt métallique (ou polaire (77)) que ionique.

L'hypothèse d'une liaison métallique entre les atomes alcalino-terreux et une surface métallique, implique une explication sur la variation du travail de sortie de la surface causée par l'adsorption de ces atomes. Ceci peut être fait de la façon suivante :

Dans une étude faite par MOORE et ALLISON (74) sur l'adsorption du Ba et Sr sur le tungstène il a été supposé que la variation du travail de sortie de la surface dans l'adsorption de ces métaux est le résultat de la formation d'un dipôle dû à la polarisation de l'atome adsorbé.

Il est évident que la polarisation d'un atome sur une surface implique l'existence d'un champs électrique sur cette dernière. En effet, l'hypothèse de l'existence d'un champ électrique intense dans le voisinage immédiat de la surface d'un cristal a été proposé depuis longtemps par plusieurs auteurs (78)., et nous allons étudier brièvement les origines de ce champ.

Pour les surfaces métalliques SMITH (79) et MIGNOLLET (80) ont supposé que le champs électrique de la surface résulte de l'existence d'une couche dipolaire, due à la redistribution électronique de la charge superficielle de la surface.

Nous pensons que outre ce champs naturel il doit y avoir d' autres contributions au champ effectif qui polarise l'adsorbat ; en effet;

- 1) la polarisation d'un adsorbat est aussi observée sur les surfaces des cristaux non métalliques (81,82). Cette polarisation qui est le résultat de l'interaction entre l'atome adsorbé et les atomes de la surface peut être interprété comme le résultat de la présence effective d'un champs électrique.

2) Le champ électrique résultant de la couche dipolaire sur la surface métallique s'annule très vite lorsque on s'éloigne de la surface. En effet, pour que l'action de ce champ sur l'atome adsorbé soit efficace, il faut que la valeur de ce dernier reste considérable pour une distance au moins égale au diamètre de l'atome adsorbé, ce qui ne peut pas être le cas pour tous les atomes fig (11).

De plus la valeur théorique de ce champ, déterminée par SMITH(79), est très inférieure à celle qu'on obtient indirectement par les résultats expérimentaux (74).

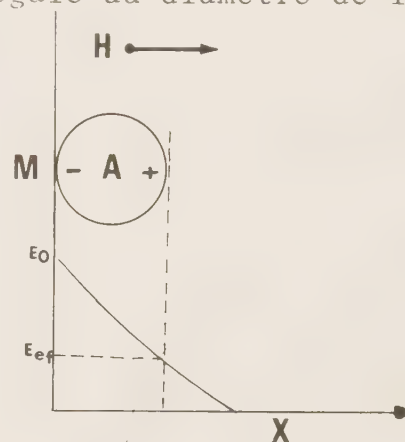


FIG-11

3) La direction du champs électrique naturel de la surface est telle que (fig 11) le pôle positif de l'atome polarisé doit être toujours vers l'extérieur de la surface c'est-à-dire le $\Delta\phi$ obtenu doit être toujours positif. Ceci est en contradiction avec le potentiel négatif observé pour l'adsorption de certains atomes gazeux sur les surfaces des métaux.

4) Pour une face donnée le calcul de ce champ à partir des résultats expérimentaux donne des valeurs différentes en fonction de la nature de l'atome adsorbé (74) ce qui n'est pas compréhensible avec la seule hypothèse du champ électrique naturel.

Ces considérations nous amènent à faire la supposition suivante :
La polarisation d'un atome adsorbé est en grande partie le résultat de son interaction avec les atomes de la surface.

Cette polarisation peut être interprétée comme le résultat de l'action d'un champ électrique effectif de la surface. La valeur du moment dipolaire, le signe de son pôle extérieur et par conséquent le champ électrique effectif dépend de la nature de l'atome adsorbé, et de la surface et de son orientation cristallographique. Cette dépendance se confirme parfaitement par les résultats expérimentaux (74,83).

En général à cause de la complexité des problèmes il n'y a pas une méthode théorique pour la détermination exacte de la valeur de ce champ. Les valeurs approximatives sont déterminées en général, par des procédés empiriques que nous décrirons ultérieurement.

En référence aux considérations précédentes nous pouvons faire l'hypothèse suivante sur l'adsorption des métaux alcalino-terreux : la nature de la liaison dans l'adsorption de ces atomes sur les métaux est purement métallique. L'observation d'un potentiel positif peut être expliquée par la formation d'un dipôle dans l'atome adsorbé, dû à la polarisation de ce dernier par le champ électrique effectif de la surface.

Le calcul de DRECHSLER (32) pour l'énergie de migration du Ba sur le W en utilisant le potentiel de Van der Waals et le nôtre concernant l'énergie d'adsorption des métaux alcalino-terreux, par l'utilisation du potentiel de MORSE confirme parfaitement cette hypothèse. En effet dans ces calculs il a été supposé que la liaison formée entre ces atomes et la surface est purement métallique et aucune contribution ionique n'a été considérée.

Les résultats de la Table (7) et leur comparaison avec les résultats expérimentaux sont très significatifs sur ce sujet. L'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est bon. Comme nous le verrons par la suite, ceci n'est pas tout à fait le cas pour l'adsorption des métaux alcalins pour lesquels l'ionisation est plus probable.

Les résultats expérimentaux de la Table (7b) concernent la surface polycristalline et ils sont comparés avec les valeurs moyennes théoriques des trois faces.

Table (7) a

Energie de la liaison pour l'adsorption des métaux
alcalino-terreux

Substrat									
	W			Mo			Ni		
Adsorbat	100	110	111	100	110	111	100	110	111
Ca	3,58	3,75	3,90	3,15	3,25	3,53	3,17	3,14	3,22
Sr	3,73	3,93	4,03	3,26	3,41	3,55	3,35	3,27	3,41
Ba	3,83	4,07	4,10	3,32	3,60	3,63	3,56	3,41	3,65

Table (7) b

Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux

	Résultats théoriques			Résultats expérimentaux	
	100	110	111	Valeur Moyenne	Réf.
Sr-W	3,73	3,93	4,03	3,89	3,46*- 3,95 74 - 84
Ba-W	3,83	4,07	4,10	3,99	3,74*- 4,15 74 - 85 - 66 - 3,70 -

* Dans la référence 74, il a été supposé que ces résultats concernent probablement la face 100 du W.

III-4 ADSORPTION DES METAUX ALCALINS

L'adsorption des atomes alcalins sur les surfaces métalliques a été depuis longtemps le sujet de plusieurs études théoriques et expérimentales.

La première est due à LANGMUIR (83). Selon cet auteur, l'adsorption d'un atome alcalin dont le potentiel d'ionisation est inférieur au travail de sortie de la surface, conduit à l'ionisation de ce dernier (transfert de l'électron de valence de l'adsorbat à la surface). Dans ce modèle la surface est considérée comme un plan conducteur parfait.

L'attraction entre l'ion et son image dans le métal correspond à l'énergie de liaison et le dipôle ainsi formé doit expliquer la variation du travail de sortie de la surface. La réduction du moment dipolaire en fonction du taux de recouvrement est expliquée par l'apparition d'un champ dépolarisant (87) dû à l'interaction mutuelle de ces dipôles.

Depuis LANGMUIR, plusieurs mesures expérimentales ont été faites sur la variation du travail de sortie de la surface et l'énergie de liaison pour l'adsorption des métaux alcalins. Les résultats de ces mesures n'ont pas toujours confirmé la validité du modèle simple de Langmuir.

GOMER (71,72) a montré que :

1) L'adsorption des atomes alcalins sur les surfaces des métaux comme le tungstène, ne correspond pas toujours à l'ionisation complète de ces derniers, et une nouvelle théorie est nécessaire pour déterminer le degré d'ionisation de ces atomes sur la surface.

2) La différence dans l'énergie de liaison et le moment dipolaire pour l'adsorption d'un atome sur les différentes faces d'un même métal, signifie que la surface ne peut pas être considérée comme un plan conducteur parfait (88,89).

Récemment plusieurs auteurs (23,25) ont essayé d'utiliser les formalismes de mécanique ondulatoire pour étudier d'une façon plus précise ces problèmes.

Ces méthodes sont en général une combinaison du modèle classique de LANGMUIR et de celui de GURNEY concernant l'interaction d'un niveau discret avec la surface (cf. chap. I).

Dans le premier chapitre nous avons rappelé les principes fondamentaux de cette méthode qui peut être résumée ainsi : un atome alcalin dont le niveau de valence est au voisinage ou au dessus du niveau de Fermi du métal s'approche de la surface. L'électron de valence de cet atome peut subir une transition du niveau discret à la bande de conduction du substrat. L'ion ainsi formé entre en interaction avec le métal ; cette interaction entraîne un décalage ΔE dans la position initiale de ce niveau et son élargissement à une bande virtuelle Γ (fig 3). Les valeurs de ΔE et Γ dépendent de la distance entre l'atome et la surface. A l'équilibre, une partie de la bande se situe en-dessous du niveau de Fermi, donc il devient partiellement occupé par les électrons partagé entre l'atome et le métal (liaison métallique). Cette occupation partielle diminue le degré d'ionisation et entraîne la formation d'une liaison polaire entre l'atome et la surface.

Dans cette méthode une étape importante de la formulation des phénomènes d'adsorption était le calcul du moment dipolaire formé par cette liaison polaire. Ce calcul est particulièrement intéressant du fait que le moment dipolaire est un paramètre facilement mesurable par l'expérience et sa connaissance renseigne sur le degré d'ionisation de l'atome adsorbé.

En connaissant les valeurs de ΔE et de Γ et en supposant une distribution, LORENTZIENNE pour la densité électronique de la bande virtuelle, GADZUK (23,24) et BENNETT et FELICOV (25) ont calculé la charge moyenne effective d'un atome alcalin sur une surface métallique.

Plus récemment GADZUK (23) a amélioré sa méthode en considérant l'effet d'écran pour un atome partiellement ionisé pour une distance finie entre l'adsorbat et le substrat, considéré comme un plan conducteur imparfait. Par un calcul "self consistent" pour la charge effective il a pu déterminé la valeur de ce dernier. En connaissant la valeur de cette charge et sa distance par rapport à la surface, cet auteur a calculé les valeurs des moments dipolaires pour quel-que système d'atome alcalin - surface métallique.

Ce calcul est basé sur un modèle approximatif qui peut être le sujet de quelques critiques sérieuses : selon GERLACH et RHODIN (90) l'utilisation d'un modèle de "résonance" pour représenter la transition entre les états atomiques et métalliques d'une part et d'autre part la façon dont on tient compte de la structure cristallographique de la surface paraissent douteuses ; de plus l'utilisation du rayon ionique pour le calcul de la position de l'atome adsorbé sur la surface n'est pas valable dans le cas d'une liaison métallique ou polaire. Ceci explique dans une certaine mesure les valeurs très élevées obtenues par cet auteur pour les charges effectives des atomes adsorbés.

- 1 - 1 Signification des résultats obtenus par l'utilisation du potentiel de MORSE dans l'adsorption des métaux alcalins.

A notre connaissance aucun calcul théorique concernant l'énergie de la liaison pour l'adsorption des métaux alcalins, n'a été faite par l'utilisation de la méthode d'interaction de paire.

Ceci, pour la raison qu'on suppose en général une liaison ionique prépondérante.

Il est intéressant d'étudier la signification des résultats obtenus par une telle méthode.

A priori on peut supposer que ces résultats doivent correspondre à l'énergie de liaison dans le cas où la nature de la liaison est purement métallique (énergie de liaison atomique).

Mais puisque pour un taux de recouvrement faible, l'ionisation partielle de ces atomes paraît bien probable; ces résultats ne pourront pas être comparés directement avec les résultats expérimentaux. En effet, l'énergie de liaison totale est la somme de deux contributions : l'une métallique, l'autre ionique. $E_t = E_m + E_i$. La valeur de l'énergie métallique atteint son maximum (l'énergie de liaison atomique) lorsque la charge effective de l'adsorbat est nulle (absence de ionisation partielle) ; par conséquent il doit y avoir une relation entre les énergies de liaison atomique et métallique et la charge effective de l'adsorbat. Dans l'étude qui suit nous supposerons que cette relation peut être approximée par la formule suivante $E_m = (1 - q^2)^{1/2} E_a$ (Notons que cette relation est analogue à celle utilisée par GYFTOPOULOS (28)) où E_m et E_a sont respectivement les énergies métallique et atomique, q est la charge effective de l'adsorbat.

La comparaison des résultats de notre calcul (E_a) avec les résultats expérimentaux implique la connaissance des valeurs E_m , E_i et q , aucune de ces valeurs ne peuvent être mesurée d'une façon directe par l'expérience.

Par l'expérience on peut généralement mesurer les valeurs de E_t (énergie de liaison totale) et $\Delta\phi$ (variation du travail de sortie de la surface).

Dans cette étude l'utilisation de ces valeurs nous permettra la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux concernant l'énergie de l'adsorption.

Pour cela nous utilisons la méthode empirique suivante :

A partir des valeurs de $\Delta\phi$ nous déterminons les valeurs de q et par conséquent E_i . Par la relation entre q , E_a et E_m nous déterminons la valeur de ce dernier

La somme de E_i et E_m ainsi trouvée sera comparée avec la valeur de E_t donnée par l'expérience.

Détermination des valeurs de q et E_i

La variation du travail de sortie d'une surface par l'adsorption des atomes alcalins est une caractéristique importante de ces derniers, qui peut être mesurée facilement par l'expérience. La valeur de $\Delta\phi$ est liée, par l'équation de Helmolz, au moment dipolaire de l'adsorbat $\Delta\phi = 4\pi nM$ * où n est le nombre d'atomes adsorbés par cm^2 et M est la valeur du moment dipolaire en unité Debye

Les valeurs de $\Delta\phi$ (et par conséquent de M) dépendent évidemment du nombre des atomes adsorbés.

Pour un taux de recouvrement nul la valeur de M s'obtient par la relation $M = \frac{\Delta\phi}{4\pi n} \Big|_{n=0}$ en extrapolant la courbe $M(n)$ à $n = 0$.

* Le facteur 4 dans l'équation de Helmolz peut être remplacé par 2 si l'adsorbat est complètement ionique. Dans ce cas on peut encore utiliser le facteur 4 si on définit le moment dipolaire par la relation $\mu = q \cdot d/2$

Dans la majeure partie des études faites jusqu'à maintenant on a supposé que la valeur de M_0 correspond uniquement au moment dipolaire produit par la charge effective de l'adsorbat; comme nous l'avons déjà rappelé que la nature de la liaison, même pour un taux de recouvrement quasi nul n'est pas complètement ionique; il est logique de supposer qu'une partie de ce moment est due à la polarisation de l'adsorbat par le champ électrique effectif de la surface. Donc nous supposons que le moment dipolaire total est la somme de deux contributions, l'une due à la charge de l'adsorbat et l'autre due à sa polarisation.

$M_0 = M_{0a} + M_i$ où $M_{0a} = \alpha E_0$ α est la polarisabilité de l'adsorbat et E_0 est le champ électrique effectif pour un taux de recouvrement nul.

La connaissance de M_{0a} implique évidemment celle de E_0 . Pour avoir une idée approximative de la valeur de E_0 nous utilisons la méthode empirique suivante :

Nous supposons à priori, que, lorsque le taux de recouvrement dépasse 0,5 la nature de la liaison entre l'atome et la surface est purement métallique et par conséquent la totalité du moment dipolaire de l'adsorbat est due à sa polarisation par le champ électrique de la surface: $M = \alpha E$. La valeur de E est liée au taux de recouvrement par la relation : $E = E_0 - E_d = E_0 - 9(\theta N)^{3/2} M$ où E_d est le champ dépolarisant dû à l'interaction mutuelle des dipôles dans un arrangement carré (81), N est la densité maximum des sites d'adsorption et θ est le taux de recouvrement.

La valeur de la polarisabilité α est liée au champ électrique par la relation $\alpha = \alpha_0 - KE$ où α_0 est la polarisabilité pour un champ nul et K est une constante de saturation.

Les combinaisons de ces relations nous donnent la relation suivante :

$$M = \alpha E = \alpha_0 E - KE^2 = \alpha_0 E_0 - KE_0^2 - 9\alpha_0(\Theta N)^{3/2} M - 18KE_0(\Theta N)^{3/2} M - 81K(\Theta N)^3 M^2$$

En connaissant les valeurs de M pour $\Theta = 1, 0,75$, et $0,5$ nous avons calculé les valeurs de E_0 , α_0 et K pour quelque système atome-métal que nous présentons dans la table (8).

La connaissance de la valeur de E_0 nous permet de calculer le moment dipolaire pour un taux de recouvrement nul

$$M_{0a} = E_0 (\alpha_0 - KE_0)$$

En connaissant la valeur de M_{0a} et M_0 (donnée par l'expérience) nous pouvons calculer la valeur de M_{oi} par la relation $M_{oi} = M_0 - M_{0a}$

La valeur de q s'obtient par la relation $q = M_i / ez$ où e est l'unité de la charge électrique, z est la distance entre l'atome et la surface obtenue par notre méthode de calcul.

Pour calculer la valeur de E_i , supposons que l'atome adsorbé a transféré une partie q de sa charge négative au métal ; par conséquent cet atome a maintenant une charge positive q. Si nous considérons le métal comme un plan conducteur parfait, la désorption d'une particule ayant la charge effective q nécessite une énergie égale à $q^2 e^2 / 4z$.

Pour faire sortir la charge négative q, transférée au métal par cet atome, il faut une énergie égale à $q\phi$, où ϕ est le travail de sortie de la surface. Si à l'infini nous combinons cet atome partiellement ionisé et la charge q pour former un atome neutre on obtient une énergie égale à $-q^2 V_i$, où V_i est le potentiel d'ionisation de l'atome considéré.

La somme algébrique de ces énergies donne la valeur de E_i ,

$$E_i = q^2 e^2 / 4z + q\phi - q^2 V$$

Dans la table (9) nous avons présenté comparativement les valeurs obtenues par ce calcul pour q , E_i , E_m et ainsi que les valeurs expérimentales de E_t .

Il est intéressant d'étudier les résultats présentés dans les tables (8) et (9).

Dans la table (8) on peut observer deux résultats intéressants :

- 1) Comme nous l'avons déjà prévu, la valeur du champ électrique effectif dépend considérablement de l'indice cristallographique de la surface. De plus on peut voir que la valeur du champ est maximum sur les faces compactes dont les travaux de sortie sont aussi les plus grands.
- 2) Un autre résultat intéressant est les valeurs de polarisabilité. Malgré la différence observée selon les différentes faces, leurs valeurs sont très proches de celles qu'on obtient par les mesures expérimentales ($20-25\text{\AA}^3$ pour Na, $30-40\text{\AA}^3$ pour K et $40-50\text{\AA}^3$ pour Cs).

Cet accord peut être considéré comme une confirmation de l'intérêt du modèle du champ dépolarisant dont la validité est parfois contestée.

En ce qui concerne la table (9) nous pouvons faire deux remarques :

- 1) Les valeurs des charges effectives obtenues pour les atomes considérés sont beaucoup plus petites que celles obtenues par les calculs de GADZUK et BENNETT et FELLICOV.
- 2) L'accord est intéressant entre les résultats expérimentaux et théoriques en dépit des approximations utilisées

la somme algébrique de ces échantillons est nulle.

Dans la table (I) nous avons présenté sommairement les résultats obtenus par la méthode de la somme algébrique. Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II).

Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II). Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II). Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II).

Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II). Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II). Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II).

Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II). Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II). Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II).

Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II).

Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II). Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II). Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II).

Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II). Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II). Les résultats expérimentaux de la méthode de la somme algébrique sont présentés dans la table (II).

Table 8

Système	Cs-Ni (110)	K-Ni (110)	Na-Ni (110)	Na-Ni (100)	Na-Ni (111)	K-W (100)	K-W (110)	K-W (111)	Cs-W (000)	Cs-W (110)
E_o (V/cm)	$2,2 \times 10^7$	$2,0 \times 10^7$	$1,9 \times 10^7$	$2,4 \times 10^7$	$2,5 \times 10^7$	$1,8 \times 10^7$	$3,6 \times 10^7$	$1,9 \times 10^7$	$1,8 \times 10^7$	$3,5 \times 10^7$
K (cm ³ /V/cm)	$1,27 \times 10^{-32}$	$1,20 \times 10^{-32}$	$7,2 \times 10^{-32}$	50×10^{-32}	50×10^{-32}	64×10^{-32}	59×10^{-32}	60×10^{-32}	62×10^{-32}	56×10^{-32}
ϵ_o (cm ³)	40×10^{24}	32×10^{24}	20×10^{24}	24×10^{24}	24×10^{24}	34×10^{24}	36×10^{24}	33×10^{24}	46×10^{24}	43×10^{24}

Table 9

Système	Cs-Ni (110)	K-Ni (110)	Na-Ni (110)	Na-Ni (100)	Na-Ni (111)	K-W (100)	K-W (111)	Cs-W (100)	Cs-W (110)
M_{oexp} (D)	5,30	2,90	1,75	3,90	4,0	5,75	4,90	8,50	11,20
M_a (D)	2,60	1,60	1,14	2,90	2,90	3,96	3,80	6,10	7,70
M_i (D)	2,70	1,30	0,61	1,0	1,10	1,80	1,10	2,40	3,50
q (e)	0,15	0,10	0,06	0,09	0,10	0,14	0,12	0,14	0,20
z (A)	3,27	2,80	2,27	2,58	2,70	2,89	2,54	3,36	3,69
E_i (ev)	0,60	0,40	0,25	0,36	0,36	0,64	0,50	0,67	1,14
E_a (ev)	1,85	2,12	1,90	2,13	2,24	1,86	2,25	1,95	2,12
E_m (ev)	1,80	2,10	1,90	2,12	2,22	1,83	2,23	1,92	2,08
E_t (ev)	2,46	2,52	2,15	2,49	2,60	2,49	2,73	2,59	3,22
E_{temp} (ev)	2,65	2,55	2,16	2,52	2,54	2,45	2,59	2,50	2,93

Les valeur expérimentales de M_{oexp} obtenue en unité Debye à partir de la relation $M_{oexp} = \frac{\Delta \rho}{4\pi n}$ et ainsi que les valeurs E_{temp} se trouvent dans les références (23,62,79,72,75,90).

L'écart des valeurs des charges effectives mentionné ci-dessus peut être dû principalement à la différence dans les conceptions utilisées dans ces deux calculs.

En effet, le calcul cité en référence suppose que l'adsorption d'un atome alcalin entraîne tout d'abord l'ionisation de ce dernier. La neutralisation partielle de l'atome adsorbé intervient seulement ensuite lors de l'équilibre atome-surface. Par conséquent dans tous ces calculs la valeur utilisée pour la distance entre l'atome et la surface est de l'ordre du rayon ionique de l'adsorbat. L'utilisation d'une telle distance pour déterminer les valeurs de ΔE et Γ et d'une façon "self consistent" celle de q , donne pour ce dernier des résultats qui sont plus grands que les notres.

Notre calcul part d'une conception opposée ; en effet, nous avons supposé que l'atome considéré s'adsorbe tout d'abord sous la forme atomique ; c'est seulement après qu'une ionisation partielle intervient. Pour cela nous supposons que l'atome adsorbé garde son rayon atomique initial. La distance atome-surface est déterminée par la méthode que nous avons décrit dans le deuxième chapitre. Dans ce cas, évidemment on peut prévoir qu'à priori la valeur de la charge effective ne sera pas considérable et la contribution majeure au moment dipolaire se fait par la polarisation de l'adsorbat.

La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux concernant l'énergie de liaison peut confirmer cette hypothèse. Pourtant il faut remarquer que du fait de la complexité de la liaison dans l'adsorption des métaux alcalins, on ne peut faire de conclusion définitive sur l'une ou l'autre des deux hypothèses précédentes. En effet, en ce qui concerne le calcul de GADZUK, l'utilisation de la méthode de la perturbation de premier ordre paraît douteuse pour une distance aussi petite que le rayon ionique d'un atome alcalin. Pour de telles distances, il y a très probablement des phénomènes compliqués qui ne peuvent pas être expliqués par le potentiel image et une transmission électronique à travers une barrière du potentiel entre l'atome et la surface.

La méthode utilisée dans notre calcul peut être aussi l'objet de quelques critiques. En effet, nous avons supposé que le rayon atomique de l'adsorbat et par conséquent sa distance par rapport à la surface reste fixe. En fait il est logique d'imaginer que l'ionisation partielle de l'adsorbat peut entraîner la diminution de son rayon atomique et par conséquent sa distance par rapport à la surface.

L'énergie de liaison obtenue par l'utilisation du potentiel de Morse est très sensible à cette distance et elle s'annule et devient même répulsive lorsque cette distance diminue.

Pour avoir une idée sur l'énergie de la liaison en fonction de la diminution de la distance atome-surface due à l'ionisation partielle et également une vérification des résultats de GADZUK nous faisons le calcul "self consistent" suivant :

Supposons que le rayon atomique effectif d'un atome adsorbé dépend de sa charge effective par l'intermédiaire de la relation empirique suivante $r_{\text{eff}} = r_a + (r_i - r_a)q$ où r_a et r_i sont respectivement les rayons atomique et ionique.

Dans le premier calcul en mettant $q = 1$ nous calculons la valeur de E_m , E_i , M_i , en fonction de r_{eff} obtenu par la relation précédente.

Dans le deuxième calcul nous supposons que le moment dipolaire obtenu par les résultats expérimentaux est dû uniquement à l'ionisation d'adsorbat (nous négligeons l'effet de polarisation). Cette supposition est utilisée couramment par plusieurs auteurs. C'est-à-dire que nous écrivons $M_i = M_{\text{exp}}$. A partir de cette hypothèse nous calculons les valeurs de q , r_{eff} , z , E_i et E_m .

Dans le troisième calcul en posant $q = q_G$ où q_G est la valeur de la charge effective obtenue par les calculs de GADZUK, nous calculons de nouveau les valeurs ci-dessus.

Enfin dans le quatrième calcul nous supposons que la contribution majeure à l'énergie de liaison vient de la partie ionique, c'est-à-dire que nous prenons $E_i = E_{texp}$. A partir de la formule concernant E_i nous déterminons les valeurs q , z , r_{eff} , E_m , M_i . Ces résultats sont présentés dans la table (10).

L'étude de cette table nous conduit aux remarques suivantes :

1° Pour $q = 1$, même en ignorant la valeur de l'énergie fortement répulsive obtenue par le potentiel de Morse, ni E_i , ni M_i ne correspondent aux valeurs expérimentales de E_t et M_o . Par conséquent l'ionisation totale d'un adsorbat alcalin paraît très improbable.

2° Les résultats obtenus pour E_t en mettant $M_i = M_{exp}$ ne correspondent pas aux valeurs expérimentales ; ceci même en ne tenant pas compte des valeurs souvent répulsives de E_m (sauf dans les systèmes K-W(110), Cs-W(100) et Cs-W(110) pour lesquels les valeurs de E_i correspondent approximativement aux valeurs expérimentales). Ceci peut être considéré comme une confirmation pour l'hypothèse de notre calcul antérieur dans lequel on supposait qu'une grande partie du moment dipolaire peut être le résultat de la polarisation de l'adsorbat.

3° Le calcul des valeurs de E_i , M_i en mettant $q = q_G$ donne pour E_i les valeurs qui correspondent approximativement aux valeurs expérimentales de E_t , si nous ignorons l'énergie répulsive donnée par le potentiel de Morse. Ceci se confirme par la comparaison des valeurs de q_G avec les valeurs obtenues pour q en prenant $E_i = E_{texp}$.

Pourtant cet accord relatif entre E_i et E_{texp} obtenu en prenant $q = q_G$ ne peut pas aboutir à une conclusion satisfaisante : en effet on peut voir que; premièrement les valeurs obtenues pour M_i sont loin d'être comparables avec les résultats expérimentaux (sauf, pour le système Cs-W(110) pour lequel le désaccord porte sur les valeurs de E_i & E_{texp}).

Deuxièmement, une valeur de $q = q_G$ conduit à une distance atome-surface pour laquelle on doit s'attendre à une forte énergie de répulsion entre l'atome et la surface. Les valeurs de E_m obtenues par le potentiel de Morse sont excessivement élevées. Ceci peut être probablement dû à l'incapacité du potentiel de Morse pour décrire l'interaction entre un atome alcalin et la surface pour de telles distances. En tous cas, on peut imaginer que l'existence d'une force répulsive peut affecter considérablement l'accord ci-dessus entre E_{texp} et E_i obtenu en utilisant les valeurs de q_G .

Les résultats de ces calculs self consistent peuvent nous permettre de conclure que la supposition d'une charge effective assez élevée pour un adsorbat alcalin ne conduit pas aux résultats pour E_i et M_i qu'ils soient en même temps égaux aux résultats exp. Par contre, la supposition inverse, utilisée dans notre calcul conduit à des résultats qui sont plus proches des résultats expérimentaux.

II-4-3 Variation de l'énergie de la liaison en fonction de l'indice cristallographique de la surface.

A la fin de la table (9) nous avons présenté les résultats expérimentaux concernant l'énergie de liaison pour l'adsorption du K, Cs, W sur les différentes faces du Ni, et du W. On peut voir que l'énergie de liaison sur les faces compacte dont les travaux de sortie sont élevés (110 pour W et 111 pour Ni) est plus grande que pour les autres faces.

Plusieurs auteurs ont attribué cet ordre énergétique à un degré d'ionisation partiel plus important sur ces faces compactes. Les valeurs du moment dipolaire qui sont aussi maximum sur les faces compactes sont considérées comme une confirmation expérimentale de cette hypothèse.

Les résultats de la table (9) confirment cette hypothèse, mais en même temps, on peut voir que les valeurs du champ électrique et l'énergie de liaison atomique ont aussi leurs valeurs maxima sur les faces compactes.

Ceci en dépit de la supposition de PLUMMER et RHODIN (44) selon laquelle l'utilisation d'une méthode d'interaction de paire peut donner des résultats erronés sur l'ordre énergétique en fonction de l'indice cristallographique : il est facile de remarquer que cet ordre énergétique pour l'adsorption des métaux alcalins est opposé à celui observé pour l'adsorption des métaux de transition ; ceci, en terme du potentiel de Morse peut être expliqué de la façon suivante :

Dans le deuxième chapitre nous avons remarqué que la programmation a été faite de telle façon qu'on peut calculer la contribution à l'énergie de liaison des différents groupes des atomes de la surface. En effet les résultats de ces calculs montrent que l'énergie d'interaction entre un atome alcalin et ses voisins immédiats sur la surface est toujours répulsive, ce qui n'est pas le cas pour les atomes métalliques de transition ; par conséquent, lorsque le nombre des atomes voisins diminue sur la surface, cette énergie sera diminuée d'autant et ce qui entraîne une augmentation dans l'énergie de liaison ; cette hypothèse peut être confirmée indirectement par certains résultats expérimentaux. En effet, en étudiant l'adsorption du potassium sur une surface polycristalline de tungstène, GOMER (71) a constaté que lorsque le taux de recouvrement est faible les atomes de K s'adsorbent en préférence sur les faces les plus compactes.

Table 10

Système	Cs-Ni (110)	K-Ni (110)	Na-Ni (110)	Na-Ni (100)	K-W (100)	K-W (110)	Cs-W (100)	Cs-W (110)
$q(e)=1$								
$r_{eff}(A)$	1,61	1,33	0,95	0,95	1,33	1,33	1,69	1,69
$z(A)$	1,98	1,39	0,37	1,33	1,56	2,22	2,13	2,65
$M_i(D)$	9,5	6,5	4,0	6,3	6,0	10,5	10	12,5
$E_i(ev)$	-3,79	-3,95	-9,80	-2,84	-4,11	-4,03	-3,66	-4,14
$E_m(ev)$	0	0	0	0	0	0	0	0
$E_t(ev)$	-3,79	-3,95	-9,80	-2,84	-4,11	-4,03	-2,66	-4,14
$M_i=M_{exp}$	r_{eff}	2,09	1,72	1,72	1,81	1,71	2,12	1,96
	z	2,78	2,53	2,02	2,40	2,67	2,72	2,97
	q	0,40	0,24	0,18	0,38	0,62	0,56	0,72
	M_i	5,3	2,90	1,75	3,90	7,90	8,50	11,2
	E_i	-1,62	-0,88	-0,68	-1,44	-1,99	-2,75	-3,19
	E_m	+2,23	-0,70	-0,86	+0,1	+1,96	+2,2	+3,44
E_t	+0,06	-1,58	-1,54	-1,34	+1,29	-0,78	-0,44	+0,25

Table 10

Système	Gs-Ni(110)	K-Ni(110)	Na-Ni(110)	Na-Ni(100)	K-W(100)	K-W(110)	Gs-W(100)	Gs-W(110)
r_{eff}	1,92	1,63	1,28	1,25	1,57	1,79	1,88	1,80
z	2,31	1,89	1,31	1,78	1,95	2,41	2,40	2,79
q	0,76	0,71	0,65	0,69	0,76	0,84	0,80	0,88
$q=q_G$	7,6	7,2	4,0	5,80	7,1	9,9	7,2	11,7
E_i	-2,55	-2,22	-2,35	-2,33	-2,83	-3,48	-2,99	-3,73
E_m	+5,40	+4,47	+4,62	+3,21	+7,2	+4,12	+5,6	+5,36
E_t	+2,93	+2,25	+2,27	+0,87	+4,32	+0,64	+2,61	+1,68
r_{eff}	1,98	1,57	1,32	1,49	1,67	1,67	2,00	2,04
z	2,39	1,79	1,38	1,70	2,10	2,63	2,56	3,06
q	0,70	0,76	0,60	0,74	0,66	0,66	0,68	0,64
$E_i=E_{texp}$	8,0	6,5	3,9	6,0	6,5	8,2	8,3	9,4
E_i	-2,65	-2,55	-2,16	-2,52	-2,45	-2,90	2,50	2,93
E_m	+5,7	+5,51	+3,96	+3,82	+5,66	+2,44	+7,74	+3,37
E_t	+3,14	+2,99	+1,81	+1,28	+3,20	-0,44	+5,2	+1,81

Ceci se traduit par une augmentation de l'émission de ces faces par rapport aux autres. On peut attribuer ce comportement au fait que les atomes alcalins pour des taux de recouvrement faibles s'adsorbent préférentiellement sur les faces présentant une énergie de répulsion minimum.

A ce sujet, notre calcul montre effectivement que cette énergie de répulsion est plus faible pour les faces compactes.

III-4-4 Détermination de la densité et de la structure superficielle pour l'adsorption des métaux alcalins

Dans cette partie en utilisant la définition pour le site d'adsorption nous essaierons de déterminer la densité et la structure superficielle pour l'adsorption d'une monocouche alcaline. Pour cela nous supposerons que :

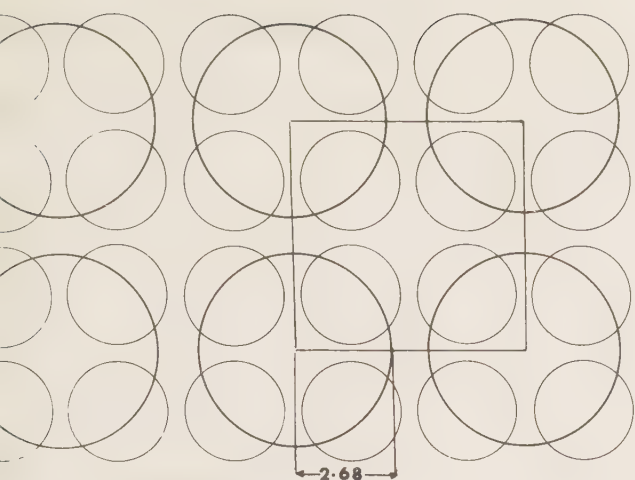
- 1/ Les positions des atomes adsorbés sur la surface doivent être situés sur un site d'adsorption.
- 2/ La distance minimum entre les atomes adsorbés doit être telle que leur énergie de répulsion ne dépasse pas l'énergie de liaison avec la surface. Cette distance peut être obtenue par l'utilisation de potentiel de Morse.

En acceptant ces deux hypothèses nous pouvons déterminer par une méthode graphique l'arrangement et la densité superficielle des atomes adsorbés.

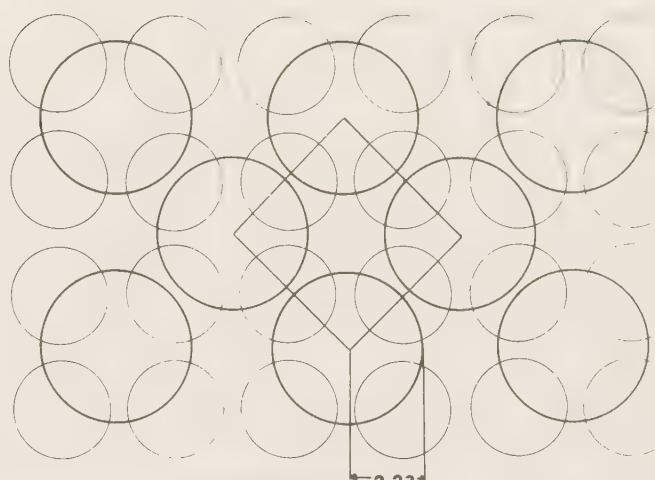
Les figures de la page (80) et (81) et la table (11) montrent les résultats obtenus en utilisant cette méthode.

Dans les systèmes Cs-Ni(100), Cs-Ni(110) et Na-Ni(100) on peut voir que les rayons atomiques de Cs et Na sont diminués pour donner un arrangement conforme aux deux conditions précédentes. Cette diminution n'est pas nécessaire pour tous les systèmes, mais elle dépend de la nature et de l'indice cristallographique de la surface.

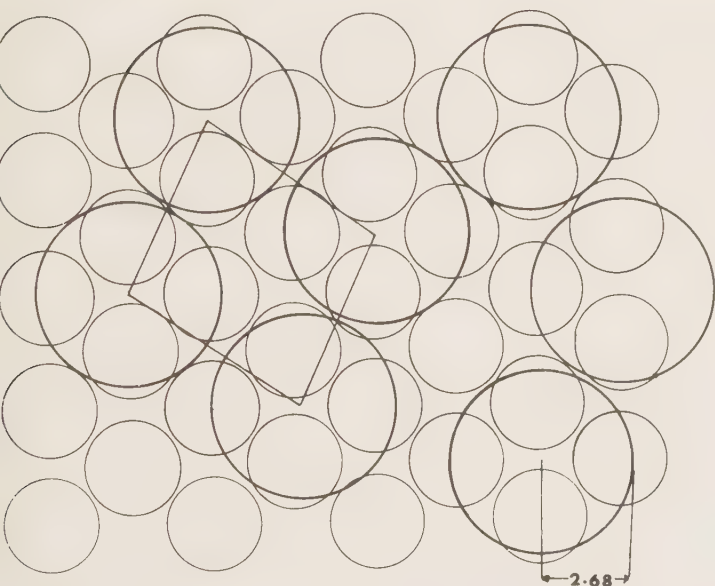
Dans la littérature il y a très peu d'étude expérimentale sur la structure superficielle des métaux alcalins ; par conséquent la vérification de notre résultat paraît assez difficile. Récemment GERLACH et RHODIN (90) ont étudié par la méthode de la diffraction d'électrons lente la structure superficielle des métaux alcalins sur les différentes faces de Ni. Ces auteurs ont constaté que lorsque le taux de recouvrement est de l'ordre de 0,5 à 0,7 une structure ordonnée existe sur toutes les faces. Pour un taux de recouvrement plus élevé, cette structure ordonnée disparaît à cause de la formation de la deuxième couche.



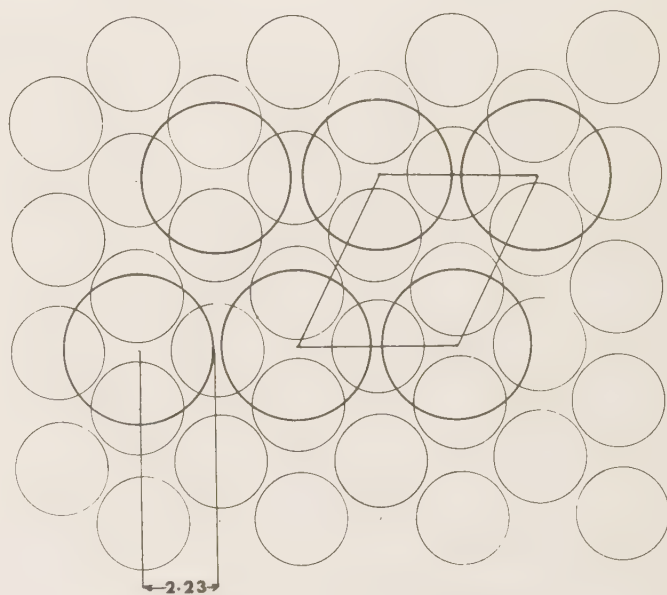
Cs-W(100)



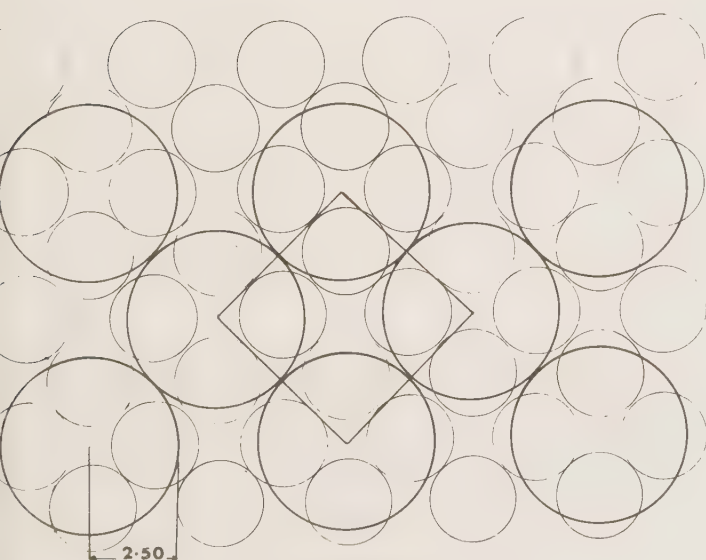
Ba-W 100



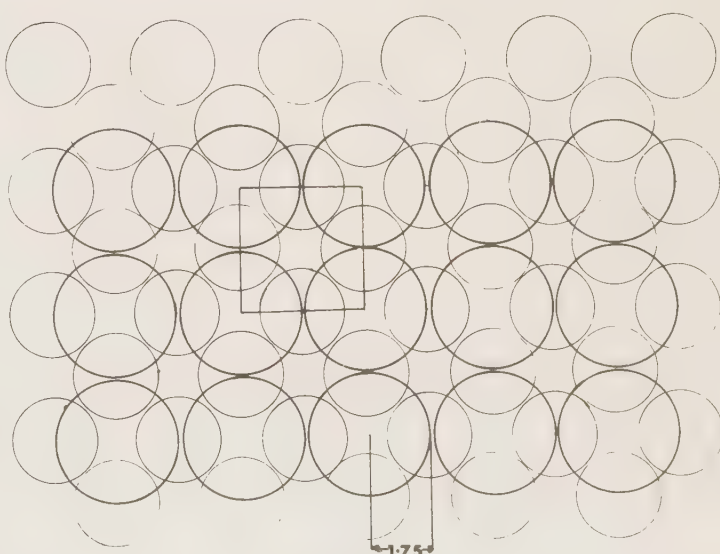
Cs-W 110



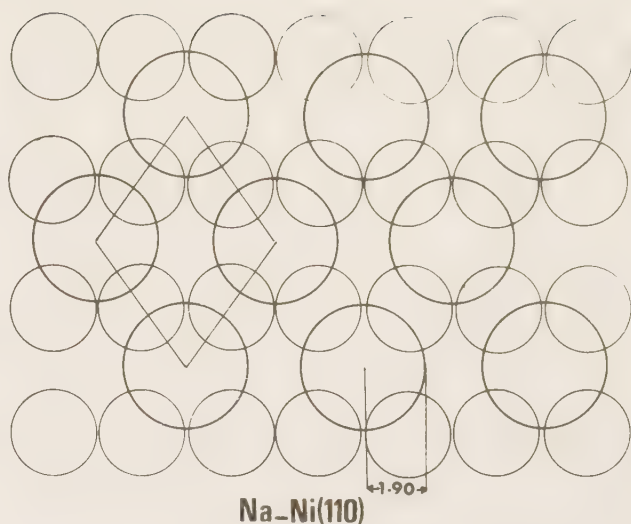
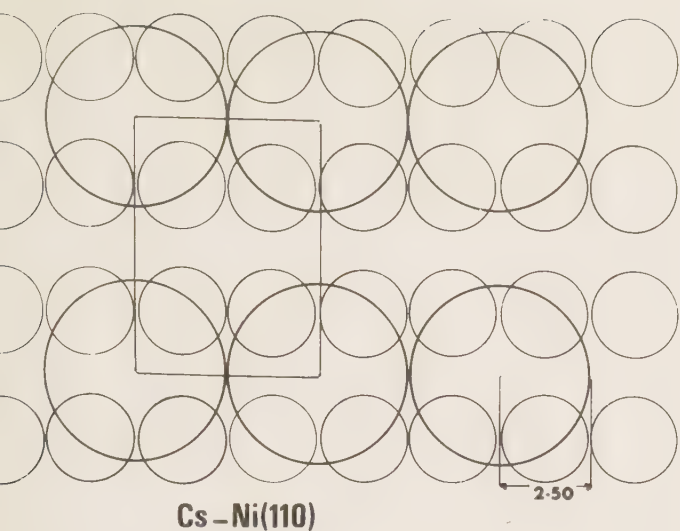
Ba-W 110



Cs-Ni(100)



Na-Ni(100)



Les figures de la page (80) montrent que toutes les structures obtenues par notre méthode sont ordonnées. Dans notre étude, par une monocouche nous entendons le nombre maximum des atomes adsorbés conformément à deux conditions précédemment écrites. Par contre pour certains auteurs le nombre des atomes d'une monocouche doit être égal au nombre des atomes de la surface. Dans ce cas évidemment on ne peut pas avoir une structure ordonnée à deux dimensions ; par conséquent les monocouches définies dans notre étude correspondront à un taux de recouvrement qui est de l'ordre de 0,5 à 0,7 suivant le système considéré. Il est très intéressant de remarquer que les structures obtenues par notre méthode correspondent parfaitement aux résultats expérimentaux de GERLACH et RHODIN pour un tel taux de recouvrement. En plus, ces auteurs ont aussi observé, pour certains systèmes, une diminution dans la valeur du rayon atomique de l'adsorbat ; par exemple, la valeur du rayon effectif observé par ces auteurs pour Na sur Ni(100) est 1,75 Å qui coïncide parfaitement avec celle prévue par notre méthode.

Nous pensons que ces deux résultats expérimentaux peuvent être considérés dans une certaine mesure comme une justification de notre travail.

La vérification des résultats concernant la densité d'adsorption est encore plus difficile. Ceci est dû en grande partie à l'absence d'une méthode expérimentale pour la détermination de cette valeur. En général, dans l'expérience il y a deux définitions pour une monocouche adsorbée en fonction de la variation du travail de sortie de la surface.

L'une, c'est le point où la valeur de $\Delta\phi$ arrive à son maximum et l'autre est le point où le travail de sortie du système est égal à celui de l'adsorbat. Aucun de ces deux cas ne peut correspondre à notre définition de la monocouche. En effet, la première définition correspond à un arrangement pour lequel l'interaction entre les dipôles est maximum et la deuxième correspond à une structure hexagonale compacte qui est évidemment accompagnée de la formation d'une deuxième couche. Par conséquent, nous ne pouvons pas faire une conclusion en comparant les résultats théoriques et expérimentaux. Pourtant la coïncidence des structures prévues par notre méthode avec celles obtenues par l'expérience peut aussi confirmer les résultats concernant la densité d'adsorption.

Table 11
Densité des atomes adsorbés sur les différentes faces
de W et Ni
 $N \times 10^{14}$ atome/cm²

	W				Ni		
	100	110	111		100	110	111
Cs	2,5	3,5	2,9	Cs	4,0	3,5	4,7
K	5,0	4,7	5,8	K	4,0	5,0	4,7
Ba	5,0	4,7	5,8	Na	8,0	5,5	6,6
Sr	5,0	4,7	5,8				

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons calculé l'énergie de liaison pour l'adsorption des atomes métalliques. Les résultats obtenus pour l'adsorption de trois groupes d'atomes considérés sont interprétés à l'aide des considérations suivantes :

L'énergie de liaison entre un atome de transition et une surface du métal de transition est due en grande partie à l'interaction entre les couches d incomplètes de l'adsorbat et les atomes de la surface. L'arrangement des spins des électrons de couche d de l'adsorbat avec ses voisins immédiats sur la surface est de structure antiferromagnétique ; le degré d'interaction entre deux atomes dépend de la distance entre leur couche d respective. Grâce à ces deux hypothèses nous avons pu interpréter la variation de l'énergie de liaison en fonction de la configuration électronique pour l'adsorption des métaux de transition de deuxième et troisième série. La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux pour ces métaux nous amène à faire les remarques et les conclusions suivantes : Pour l'adsorption des métaux comme W, l'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est bon seulement pour les faces compactes pour les faces d'indice élevé on observe un désaccord considérable entre la théorie et l'expérience. Pour ce désaccord nous pouvons proposer deux explications différentes : où bien les procédés utilisés dans la méthode expérimentale sont incapables de donner une valeur réelle pour l'énergie de liaison sur de **telles** faces, ou bien la redistribution de la charge superficielle dans les métaux est à l'origine de ce désaccord.

Les résultats expérimentaux concernant l'adsorption de Cu sur les différentes faces de W montrent que l'énergie de liaison sur les faces d'indice élevé est plus grande que sur les autres ; ce qui constitue une bonne confirmation de la première hypothèse.

L'accord très intéressant obtenu en comparant les résultats théoriques et expérimentaux pour l'adsorption des métaux alcalino-terreux nous a permis de conclure que :

- 1/ Contrairement à certaines hypothèses la nature de liaison pour l'adsorption de ces métaux doit être plutôt métallique que polaire ou ionique.
- 2/ La variation du travail de sortie de la surface causée par l'adsorption de ces métaux est due à la polarisation de ces derniers par le champ électrique de la surface.
- 3/ L'utilisation du potentiel de MORSE et l'application d'une méthode de l'interaction par paire est un moyen intéressant pour le calcul de l'énergie de liaison de ces types d'adsorbats.

Pour l'adsorption des métaux alcalins, nous avons supposé que l'énergie de liaison totale est la somme de deux contributions (métallique et ionique). Notre calcul nous permet d'obtenir les énergies de liaison atomique. La combinaison de ces valeurs avec les résultats expérimentaux concernant le moment dipolaire, en utilisant une méthode semi-empirique originale, nous conduit à l'expression de l'énergie de liaison totale.

L'accord de cette dernière valeur de l'énergie totale avec la valeur expérimentale nous permet de conclure que la nature de la liaison pour l'adsorption de ces métaux est polaire. La contribution majeure à l'énergie de liaison totale est d'origine métallique. Une partie importante du moment dipolaire de l'adsorbat est le résultat de la polarisation de ce dernier par le champ électrique de la surface ; de ce fait les valeurs calculées par la charge effective de l'adsorbat sont très inférieures à celles prévues par d'autres auteurs. Les structures superficielles prévues correctement en utilisant nos hypothèses sur la définition des sites d'adsorption peuvent être considérées comme une bonne justification de notre modèle d'interaction et des calculs réalisés.

Cet ensemble de résultats nous amène à faire les conclusions générales suivantes :

- 1/ On peut constater que l'effet de la redistribution de la charge superficielle sur les différentes faces ; autrement dit la propriété collective de la surface peut être négligeable devant la propriété individuelle des atomes.

2/ La détermination des paramètres de MORSE, pour différents systèmes, par la méthode de combinaison et l'assimilation des atomes de la surface aux atomes parfaits peuvent être considérées comme une bonne approximation.

3/ Nous avons pu constater pour la première fois, que le potentiel de MORSE utilisé avec succès pour l'étude des différents problèmes d'état solide (91-96) peut être aussi un moyen efficace pour l'étude des problèmes de l'adsorption métallique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - C.HARRY, GATAS Fondamental phenomens in materials science
- 2 - P.W.PALMBERG & W.T.PERIA Surf. Sci. 6, 57, 1967
- 3 - J.B.MARH & H.E.FARNSWORTH Surf. Sci. 1, 3, 1964
- 4 - R.SMOLUCHOWSKI Phys. Rev. 60, 661, 1941
- 5 - C.B.DUKE J. Vac. Sci. Tech. 96, 152, 1969
- 6 - I.TAMME E. Physik. Z. Sowjetunion 1, 733, 1932
- 7 - W.SHOCKLEY Phys. Rev. 56, 317, 1939
- 8 - E.T.GOODWIN Proc. Cambridge Phil Soc 35, 221, 1939
- 9 - K.ARTMANN Physik 131, 224, 1952
- 10 - J.KOUTECKY Z. Elektrochim. 60, 835, 1956
- 11 - J.WOLKENSTEIN Phys. Chim. Moscou
- 12 - J.WOLKENSTEIN Izvestia Akad. Nauk SSSR 1, 143, 1957
- 13 - J.KOUTECKY Phys. Rev Khem Listy 50, 167, 1956
- 14 - J.KOUTECKY Trans. Farad. Soc. 45, 1038, 1958
- 15 - SYRKIN SSSR, 1, 189, 1960
- 16 - COULSON & LONGUET La Revue Sci. 185, 929, 1947
- 17 - DAUDEL & SANDORFY Bull. Soc. Chim. Fr. 15, 358, 1948
- 18 - L.PAULING Phys. Rev. 54, 899, 1938
- 19 - J.H.WOOD Phys. Rev. 117, 714, 1960
- 20 - H.BROOK Nuovo Cimento Suppl. 7, 165, 1958
- 21 - GURNY Phys. Rev. 47, 479, 1934
- 22 - U.FANO Phys. Rev. 124, 1866, 1961
- 23 - J.W.GADZUK Proc. of the 4th International Sym. on the Structure and chemistry of Solid Surface G. Somorgoni(Editor) N.Y. 1969
- 24 - J.W.GADZUK Surf. Sci. 6, 133, 1967, M.KALAFI D.E.A. Phys. Theorique 1968 Lyon.

- 25 - A.J.BENNETT & L.M.FELLICOV Phys. Rev. 151, 512, 1966
- 26 - F.HERMAN & S.SKILLMAN Atomic Struct. Calculation (printice Hal inc. 1963)
- 27 - LANDAU & LIFCHITZ Mécanique quantique Moscou
- 28 - J.P.LEVINE & E.P.GYFTOPOULOS Surf. Sci. 1, 171, 1964
- 29 - J.P.LEVINE & E.P.GYFTOPOULOS J. Appl. Phys. 33, 67, 1962
- 30 - G.EHRLICH & D.G.HUDDAS J. Chem. Phys. 44, 1039, 1966
- 31 - G.EHRLICH & C.F.KIRK J. Chem. Phys. 48, 1465, 1968
- 32 - M.DRECHSLER Z. Elektrochem. 58, 327, 1954
- 33 - N.A.GYOSTEIN In surf. & interface Edv. J.J.Bruke (Syracuse University press) 1967
- 34 - R.A.ORIANI J. Chem. Phys. 18, 575, 1950
- 35 - S.MANYA & J.BLAKEY J. Appl. Phys. 38, 698, 1967
- 36 - R.L.SCHMOEBEL J. Appl. Phys. 38, 3154, 1967
- 37 - P.WYNBLATT & N.A.GYOSTEIN Surf. Sci 12, 109, 1968
- 38 - L.A.GIRIFALCO & V.G.WEIZER Phys. Rev. 114, 687, 1957
- 39 - H.E.NEUSTADTER & R.J.BACIGALUPI Surf. Sci 6, 246, 1967
- 40 - H.E.NEUSTADTER & R.J.BACIGALUPI Surf. Sci 19, 396, 1970
- 41 - M.DRECHSLER J. Phys. Chem. Solid 28, 2597, 1967
- 42 - E.W.MÜLLER Z. Physik 126, 642, 1949
- 43 - E.W.MÜLLER Z. Elektrochem. 61, 43, 1957
- 44 - E.W.MÜLLER Adv. Electron. Electron Phys 13, 83, 1960
- 45 - R.A.PURATTI & G.D.HALSEY J. Phys. Chem 63, 680, 1959
- 46 - DAMASK & DEENER Point Defection Metals (Gordon & Breach Science publishers, N.Y. 1964)
- 47 - L.PAULING Chemical band
- 48 - R.M.J.COTTERILL & M.DOYAMA Bull. Am. Phys.Soc. 10, 1095, 1965

- 49 - NF.MOTT & H.JONES "Properties of Metals and Alloys"
Oxford University Press London 1936
- 50 - L.PAULING Phys. Rev. 54, 899, 1938
- 51 - L.PAULING J. Am. Chem. Soc. 69, 542, 1947
- 52 - L.PAULING Proc. Roy. Soc. A196, 343, 1949
- 53 - C.ZENER J. Phys. Rev. 81, 440, 1951
- 54 - E.W.PLUMMER & T.N.RHODIN J. Chem. Phys. 49, 3479, 1968
- 55 - F.GYROT & LACKMANN Journal de Phys. Colloque C1, Sup 4, 31, 67, 1970
- 56 - G.ALLAN & P.LENGLART Journal de Phys. Colloque C1, Sup 4, 31, 93, 1970
- 57 - AD VAN DER AVOIRD Surf. Sci. 18, 159, 1969
- 58 - YEE - CHUANG HSU Phys. Rev. 83, 975, 1951
- 59 - L.N.DOBRETZOV & G.A.MOROJOW Physik Z. Sowjetunion 9, 352, 1936
- 60 - I.LANGMUIR J.Francklin Inst. 217, 543, 1934
- 61 - R.GOMER & L.W.SWANSON J. Chem. Phys. 38, 1613, 1963
- 62 - G.EHRLICH Discussion Faraday Soc 41, 7, 1966
- 63 - J.P.JONES Proc. Roy. Soc 1 284, 469, 1964
- 64 - R.P.GODWIN & E.LUSCHER Surf. Sci. 3, 42, 1964
- 65 - C.HERRING Metal Interfaces ASM Séminaire (1951)
- 66 - M.DRECHSLER Communication personnelle
- 67 - I.LANGMUIR & D.S.VILLARS J. Amer. Soc. 53, 486, 1931
- 68 - J.A.BECKES Trans. Faraday Soc. 28, 148, 1932
- 69 - I.LANGMUIR & K.H.KINGDOM, Proc. Roy. Soc. London A 107, 61, 1925
- 70 - J.H.DE BOER Electron Emission and Adsorption Phenomens
(Cambridge University press, Cambridge, England 1936)
- 71 - L.D.SHMIDT & R.GOMER J. Chem. Phys. 45, 1605, 1966
- 72 - L.D.SHMIDT & R.GOMER J. Chem. Phys. 42, 3573, 1965
- 73 - L.W.SWANSON & R.W.STRAYER J. Chem. Phys. 48, 2421, 1968
- 74 - G.E.MOORE & H.W.ALLISSON J. Chem. Phys. 23, 1609, 1955
- 75 - M.DRECHSLER Naturwissenschaften 43, 52, 1956

- 76 - M.DRECHSLER & E.W.MÜLLER Z. Physik 132, 195, 1952
- 77 - H.UTZUGI & R.GOMER J. Chem. Phys. 37, 1706, 1962
- 78 - J.H.DE BOER Adv. Colloid. Sci 39, 50, 1951
- 79 - J.R.SMITH Phys. Rev. 181, 522, 1969
- 80 - MIGNOLLET Discussion of Faraday Soc. 8, 105, 1950
- 81 - F.C.TOMPKINS Trans. Farad. Soc. 56, 1960, 846
- 82 - D.H.EVERETT Discuss. Farad. Soc. 40, 177, 1965
- 83 - J.P.BEAUFILS & R.RANCHOVX C.R. Acad. Sc. 267, C, 1089, 1968
- 84 - T.E.MADEY & A.A.PETREUSKAS 1963
Tenth Annual Field Emission Symposium Cleveland
- 85 - V.M.GOVSIYUK & V.K.MEDVEDER Sov. Phys. Solid State 4, 1737, 1963
- 86 - J.B.TAYLOR & I.LANGMUIR Phys. Rev. 44, 423, 1933
- 87 - TOPPING Proc. Roy. Soc. London A114, 67, 1927
- 88 - V.M.GAVRILYUK & V.K.MEDVEDER Soviet Phys. Solid State 8, 1439, 1966
- 89 - V.M.GAVRILYUK & A.G.NAUMOVETS Soviet Phys. JETP 24, 899, 1967
- 90 - R.L.GERLACH & T.N.RHODIN Surf. Sci. 19, 403, 1970
- 91 - M.DRECHSLER & J.F.NICHOLAS J. Phys. Chem. Solid 28, 2597, 1967
- 92 - M.DRECHSLER & J.F.NICHOLAS J. Phys. Chem. Solid 28, 2609, 1967
- 93 - M.DRECHSLER & A.MÜLLER J. of Crystal Growth 394, 518, 1968
- 94 - F.BONNETON et M.DRECHSLER Surf. Sci. 22, 426, 1970
- 95 - A.MÜLLER & M.DRECHSLER Surf. Sci. 13, 471, 1969
- 96 - M.DRECHSLER Ann. J. of Phys. 39/5, 545, 1971

Vu.

es membres du jury :

Bernard
Professeur R. BERNARD

Fontana

Fontana

M. Dufay

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de Physique

M. Dufay
M. DUFAY

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 13 janvier 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

15
J. BOLDIN

